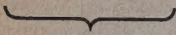


SÉRIE A, N° 4331

N° D'ORDRE

5182



THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M^{me} SEBILLE J.

PREMIÈRE THÈSE

Propriétés de celluloses à inclusion

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Polymères semi-conducteurs organiques

Soutenue le 11 Juin 1964 devant la commission d'examen

MM. CHAMPETIER

Président

RIGAUDY

SIGWALT

}

Examineurs

SÉRIE A, N° 4331

N° D'ORDRE

5182

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M^{me} SEBILLE J.

PREMIÈRE THÈSE

Propriétés de celluloses à inclusion

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Polymères semi-conducteurs organiques

Soutenue le 11 Juin 1964 devant la commission d'examen

MM. CHAMPETIER

Président

RIGAUDY

SIGWALT

}

Examineurs

PROFESSEURS

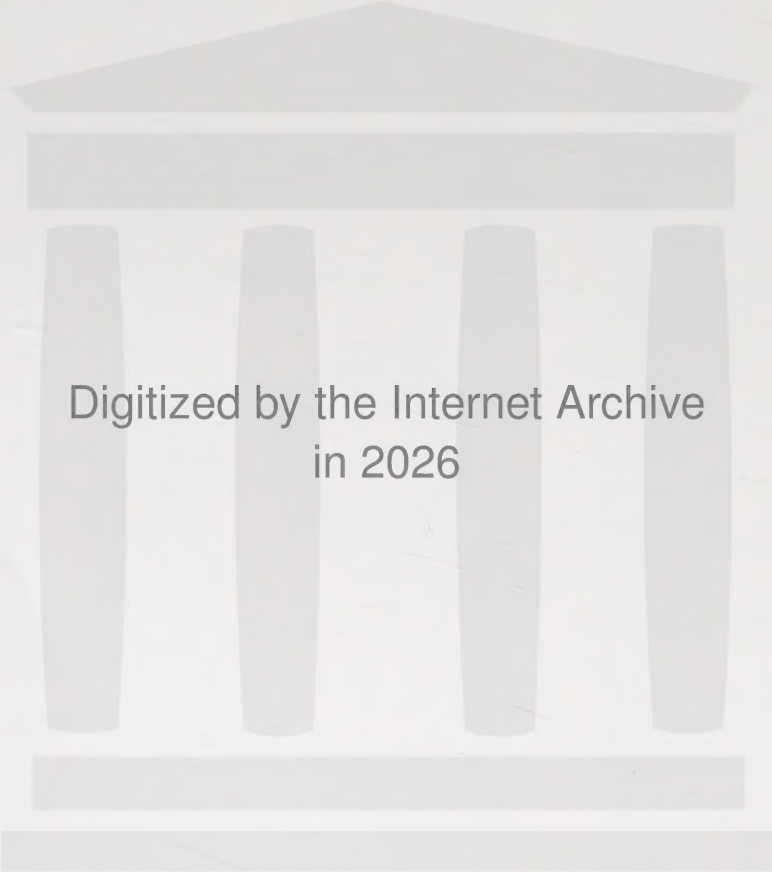
Doyen.....M. ZAMANSKY

MM. G. JULIA	T Analyse supérieure & algèbre supérieure	Mlle JOSIEN	T Chimie SPCN
PRENANT	T Anatomie et Histologie comparée	CHEVALLEY	T Géométrie algéb. et théorie des groupes
GRASSE	T Evolution des êtres organisés	ARNOULT	T Electronique (Orsay)
PREVOST	T Chimie organique	CHAPELLE	T Physique I (Orsay)
WIART	T Minéralo & Cristal.	DELANGE	T Mathématiques I (Orsay)
TEISSIER	T Zoologie	DENY	T Mathématique Génée (Orsay)
MANGENOT	T Biol. Végét. (Orsay)	GERMAIN	T Mécanique théor. des fluides
AUGER	T Physique quantique et relativité	G. LUCAS	T Géologie
MONNIER	T Physiologie générale	ALLARD	T Chimie Physique
FIVETEAU	T Paléontologie	BERTHELOT	T Phys. des particules Fondamentales (Orsay)
ROCARD	T Physique (ENS)	BENOIT	T Météor. et Physique de l'Atmosphère
CARTAN	T Mathématiques (ENS)	Mme ALBE-FESSARD	T Psycho-physiol.
LAFFITTE	T Chimie générale	FRIEDEL	T Physique des solides (Orsay)
FAVARD	T Géométrie supérieure	M. JULIA	T Etudes des Molécules complexes
COULOMB	T Physique du globe	LENDER	T Biol. Animale SPCN- (Orsay)
Mlle COUSIN	T Biol. animale (SPCN)	MAGAT	T Physico-Chimie des radioéléments
CHRETIEN	T Chimie minérale	Mlle QUINTIN	T Electrochimie
DRACH	T Zoologie	MONOD	T Chimie du métabolisme
KASTLER	T Physique ENS	BENOIT	T Physiol. animale (Orsay)
EPHROSSI	T Génétique	DE POSSEL	T Analyse numérique
RIVIERE	T Géol. SPCN & Sédimentologie (Orsay)	CHARLOT	T Chimie analytique
GAUTHERET	T Biologie Vég. (PCB)	LEMEY	T Ecologie Vég. (Orsay)
R. LUCAS	T Recherches Physiques	CHENET	T Chimie MPC (Orsay)
A. THOMAS	T Biologie cellulaire	M. CHATELET	T Chimie PCB
ARNULF	T Optique appliquée	JEAN	T Physique Nucl. (Orsay)
MORAND	T Physique Enseignement	MATTLER	T Physique SPCN
SOLEILLET	T Physique (PCB)	BERGERARD	T Zoologie (Orsay)
FORNIER	T Mécanique Exp. des Fluides	BERTIN	T Electronique (Orsay)
PETIT	T Biologie maritime	BOUSSIÈRES	T Radiochimie
QUENEY	T Météor. & dynamique atmosphérique	Mme COUTURE	T Thermo & Méca. Physique
GALLIEN	T Embryologie	ELLENBERGER	T Géologie des grandes régions du globe
EICHHORN	T Botanique	FRANC	T Biologie animale PCB
DE CUGNAC	T Biologie Vég. (SPCN)	SCHNELL	T Botanique tropicale
Mlle CAUCHOIS	T Chimie Physique	STOLKOWSKI	T Physiologie végétale
THELLIER	T Physique du globe	ACHER	T Chimie Biologique
L'HERITIER	T Biol. générale (Orsay)	BAUDOUIN	T Biologie animale PCB
GRIVET	T Radioélectricité (Orsay)	BEAUMONT	T Biologie animale SPCN
PONCIN	T Mécanique générale	BLAMONT	T Géophysique-ionosphère
DUBREIL	T Arithm. & Théorie des Nombres	BOURREAU	T Botanique
QUELET	T Chimie organique	D. CURIE	T Physique MGP
CAGNIARD	T Géophysique appliquée	DURAND-DELGA	T Géologie
CHAMPETIER	T Chimie macromoléc.él.	FREON	T Chimie organique (Orsay)
CUVILLIER	T Micropaléontologie	HELLER	T Physiol. végétale
JUNG	T Géologie	TORTRAT	T Calcul des Probabilités
TRILLAT	T Microscopie et diffraction électro.	CAILLEUX	T Géologie (SPCN)
WIEMANN	T Chimie organ. & struc.	MAGNAN	T Physique SPCN
TACQUINOT	T Spectroscopie & Phys. céleste (Orsay)	DAUDEL	T Chimie conduct. appl. à la chimie
VASSY	T Physique de l'Atmosph.	Mlle FOURCROY	T Biologie végét. SPCN
DESTOUCHES	T Théories Physiques	Mme CHOQUET-BRUHAT	T Mécan. Analytique et Méca. céleste.
AMIEL	T Chimie générale	Mlle VEIL	T Physiologie générale
HOCART	T Minéralo & Cristallog.	LWOFF	T Microbiologie
Lx. MATHIEU	T Physique Optique	SIESTRUNK	T Mécan. Phys. & Expérim.
COUTEAUX	T Cytologie	LACOMBE	T Métallurgie des métaux Nucléaires (Orsay)
MAY	T Zoologie (Orsay)	BROCHARD	T Physique PCB (Orsay)
CHOQUET	T Théorie des fonctions et Topologie	CABANNES	T Mécanique générale
FELDMANN	T Biologie végét. marine	LESEUR	T Mathématiques I (Orsay)
GUINIER	T Physique des Solides (Orsay)	MAZET	T Méca. générale (Orsay) Géographie
JOST	T Physiologie comparée	CAIRE	T phys. et Géol. Dynamique
FORTET	T Calcul des Probabilité et Phys. mathémat.	COMOLET	T Géographie phys. et Géol. Dynamique
SCHWARTZ	T Calcul diff. et Intégral	CORABOEUF	T Mécanique des Fluides
CHOUARD	T Physiologie végétale	DELLOUE	T Physiol. animale (Orsay)
MALAVARD	T Aviation (Tech. Aéron.)	GORENFLOT	T Physique de l'exosphère
BRELOT	T Calcul diff. et Intégr.	HOULLON	T Biologie animale PCB
NORMANT	T Synthèse organique	J. JULIEN	T Chimie SPCN (Orsay)
BENARD	T Chimie minérale	MALGRANGE	T Technique Math. de la Physique (Orsay)
BUYAT	T Botanique (ENS)	OLIVIER	T Antropologie
DUGUE	T Statistiques Mathém.	NOZERAN	T Botanique II (Orsay)
SOULAIRAC	T Psychophysiologie	BLANC-LAPIERRE	T Phys. ENS (Orsay)
ULRICH	T Physiol. Vég. Appl.	CHEVAUGNON	T Botanique (Orsay)
MARCHEL	T Optique théor. & Appl.	KAHANE	T Mathématiques (Orsay)
KIRRMANN	T Théories chimiques	SAMUEL	T Mathématiques ENS féminines
CHADEFAUD	T Botanique	KOURGANOFF	T Astronomie (Orsay)
Mlle LE BRETON	T Physiol. de la Nutrit.	THIERY	T Mécanique céleste
LELONG	T Application de l'Analyse à la géométrie	ABELES	T Physique SPCN
DEVILLERS	T Anatomie & Hist. Compar.	AUBOIN	T Physique PCB
HERSMANN	T Topologie Algébrique	BENOIT-GUEUTAL	T Géologie
FRANCON	T Physique (SPCN)	BOUGIS	T Phys. Nucléaire et radioactivité (Orsay)
GLANGEAUD	T Géographie Phys. & Géol.	BRUHAT	T Biologie marine (Villefranche/Mer)
GODEMENT	T Mathématiques (MGP)	BRUNN	T Mathématiques MPC
PIROT	T Tech. Math. de la Phys.	CHABBAL	T Géologie historique (Orsay)
ROCH	T Géologie	DEHEUELS	T Physique MGP (Orsay)
SCHATZMANN	T Astrophysique	D'ESPAGNAT	T Mathématique Propé.
TERMIER	T Géologie générale	FURON	T Physique théorique (Orsay)
ZAMANSKY	T Mathématiques générales	Mme GANS	T Géologie SPCN
LENNUIER	T Physique (MGP)	GENEVES	T Génétique
RIZET	T Génétique (Orsay)	GUILBERT	T Biologie végétale PCB
ROUTIER	T Géologie appliquée	HUPE	T Physique (CUS Orléans)
Mme TONNELAT	T Physique théorique	HOLLANDE	T Pétrographie
DIXMIER	T Mathématiques (MPC)	LIONS	T Biologie générale
SOUCHAY	T Chimie générale	MAITTE	T Analyse numérique
AGORAIN	T Electrotechnique générale	Meyer	T Chimie PCB
BRUSSET	T Chimie systématique	NICOLAS	T Physique propédeutique
M. IEVY	T Physique théorique des hautes énergies (Orsay)	PANGEL	T Géologie appliquée
Mme CHAIX	T Chimie biologique	RAVIER	T Biologie générale
Mme HUREL-PY	T Biologie végét. (PCB)	ROSEAU	T Pétrographie
PIAUX	T Chimie (MPC)	ROUBINE	T Méca. théor. des fluides
BRUN	T Mécanique théorique des fluides	SILBER	T Electronique
LEDERER	T Chimie biol. (Orsay)	UEBERSFELD	T Chimie PCB
Mme DUBREIL	T Mathématiques (Agrég.)	YVON	T Electronique
LELONG	T Mathématiques II (ENS)	HERVE	T Théories Physiques
BELLAIR	T Géologie (SPCN)	NERON	T Mathématiques
COTTE	T Physique électricité	Mme PECKER-WIMEL	T Mathémat. MPC (Orsay)
Lx. DUBOIS	T Chimie organique	BALKANSKY	T Astrophysique
LAMOTTE	T Zoologie (ENS)	LE CORRE	T Physique MPC
A. MICHEL	T Chimie minérale (Orsay)	DELICROIX	T Electricité
OLMER	T Energétique générale	GOURDIN	T Physique théorique (Orsay)
ROUALT	T Electricité (Orsay)	LEHMANN	T Phys. Théor. des Hautes Energies (Orsay)
GAUTHIER	T Mécanique appliquée	NATAP	T Phys. Exp. des Hautes Energies (Orsay)
BARCHEWITZ	T Chimie Physique	ECHALIER	T Physique nucléaire et radioactivité (Orsay)
BROSSEL	T Physique atomique	BARRAUD	T Biologie animale PCB
BUSER	T Physiologie comparée	LIORÉ	T Physiologie cellulaire
CAMUS	T Physiologie Vég. (Orsay)	DARS	T Physiologie végét. Orsay
CASTANG	T Physique II Thermo (Orsay)	CAMEFORT	T Géologie struc. & Géol. appliquée
CURIEN	T Minéralo & cristallog.	CICINIEWSKY	T Botanique (Agrégation)
MOYSE	T Physiol. Végét. (Orsay)	BLAQUIERE	T Mécanique industrielle
NOIROT	T Evolution des Etres Org.	ARNOUS	T Electronique (Orsay)
PANNETIER	T Chimie générale	TATIBOUET	T Physique théorique
POSSOMPE	T Zoologie	MALLAVIN	T Chimie (CSU Orléans)
POLLMANN	T Chimie quantique	GAUDEMAR	T Mathématique propé. Orsay
TEILLAC	T Physique Nucl. & Radioactivité (Orsay)	PEREZ Y JORBA	T Chimie Propé.
TONNELAT	T Biol. Physico-chim (Orsay)	DAVID	T Phys. Exp. des Hautes énergies (Orsay)
VILLE	T Econométrie	BROUSSE	T Chimie (Agrég. Orsay)
WILLEMART	T Chimie PCB	ROSCH	T Mécanique théorique
DOPE	T Chimie (Orsay)		T Astronomie
FREYMANN	T Recherches Physiques		
MM GUINCHET	T Biol. Vég. SPCN (Orsay)		
ROLLET	T Chimie minérale		

A mes Parents,

A mon Mari.





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552208_0005

A mon Maître,

Monsieur le Professeur G. CHAMPETIER
Membre de l'Institut.

Directeur honoraire du Centre
National de la Recherche Scientifique.

Professeur à la Faculté des Sciences
de l'Université de Paris

Directeur des Etudes à l'Ecole
Supérieure de Physique et de Chimie
Industrielles de la Ville de Paris.

En témoignage de ma profonde admiration.

Je prie Messieurs les Professeurs J. RIGAUDY et P. SIGWALT de bien vouloir agréer l'expression de ma vive gratitude pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de faire partie de mon Jury de thèse.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de l'Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de la Ville de Paris , sous la direction de M. le Professeur Georges CHAMPETIER.

Qu'il me permette de lui exprimer ici ma profonde reconnaissance pour l'aide précieuse et les encouragements constants qu'il m'a donnés.

Je remercie M. J. PARROD, professeur à la Faculté des Sciences de Strasbourg, qui m'a toujours conseillé au cours du parrainage de cette thèse avec beaucoup de bienveillance.

Mes remerciements s'adressent aussi à M. J. NEEL, professeur à la Faculté des Sciences de Nancy, pour les conseils éclairés qu'il a bien voulu me donner.

Je remercie aussi M. K. ASHAR, Maître de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique, pour son accueil toujours aimable et ses avis précieux.

Ma gratitude va au Centre National de la Recherche Scientifique dont l'aide matérielle m'a permis d'effectuer ces recherches.

Je remercie également Mme J. PARROD qui a réalisé les clichés de rayons X.

Enfin que tous mes camarades de laboratoire, en particulier MM. G. CHERUBIN, H. SEKIGUCHI et H. BUC, acceptent mes remerciements pour la gentillesse avec laquelle ils m'ont souvent aidée.

SOMMAIRE

	Pages
INTRODUCTION	13
PREMIERE PARTIE : BIBLIOGRAPHIE	
A - STRUCTURE DE LA CELLULOSE	15
B - REACTIVITE DE LA CELLULOSE	15
C - GONFLEMENT DE LA CELLULOSE	16
1) Généralités	16
2) Gonflement par l'eau	16
3) Gonflement par d'autres solvants	17
4) Celluloses à inclusion	18
DEUXIEME PARTIE : CELLULOSES A INCLUSION	
CHAPITRE I - CELLULOSES A INCLUSION DE BENZENE	23
1) Méthodes d'obtention	23
2) Substances utilisées	23
CHAPITRE II - REACTIVITE DE LA CELLULOSE A INCLUSION DE BENZENE	25
A - Acétylation	25
1/ Réactifs, mode opératoire et méthode de dosage	25
2/ Résultats expérimentaux	26
a) influence de l'inclusion	26
b) influence des procédés d'échanges	26
c) influence du mode de séchage	27
d) influence de la quantité de benzène	27
e) influence de la structure de la cellulose	28
f) cinétique d'acétylation	29
g) influence du solvant intermédiaire dans le procédé d'échanges	29
B - Action de l'iodure d'éthyl magnésium	31
1/ Bibliographie	31
2/ Réactifs et dispositif expérimental	32
3/ Résultats	32

CHAPITRE III - REACTIVITE DE LA CELLULOSE A INCLUSION DE CYCLOHEXANE	35
A - Préparation, Influence du procédé d'échanges	35
B - Acétylation	35
CHAPITRE IV - DISCUSSION	37
A - Possibilité d'existence de l'inclusion	37
B - Rôle de l'inclusion	40
TROISIEME PARTIE : REACTIVITE DES CELLULOSES GONFLEES	
CHAPITRE V - CELLULOSE GONFLEE AU BENZENE	45
A - Acétylation	45
1/ Résultats	45
2/ Comparaison avec la benzène - cellulose	45
B - Autres estérifications	47
1/ Réactifs et méthodes de dosage	47
2/ Propionylation et butyrylation	47
3/ Caproylation	50
4/ Isobutyrylation	51
5/ Brève comparaison de ce prétraitement avec les procédés industriels	52
6/ Action de l'anhydride phtalique	53
C - Réaction avec l'iodure de méthyl magnésium	53
CHAPITRE VI - CELLULOSE GONFLEE PAR DIVERS SOLVANTS ...	57
A - Gonflement par le toluène	57
B - Gonflement par le xylène	58
C - Gonflement par le nitrobenzène	59
D - Gonflement par le cyclohexane	59
CHAPITRE VII - ROLE DES FACTEURS STERIQUES DANS LA REAC- TIVITE DE LA CELLULOSE	61
A - Influence des volumes moléculaires des réactifs	61
B - Influence des volumes moléculaires des agents gonflants	61
C - Examen aux rayons X de la cellulose gonflée	63
CHAPITRE VIII - EXISTENCE DE FONCTIONS HYDROXYLES LIBRES	69
CHAPITRE IX - REACTIVITE DE LA CELLULOSE NATIVE GONFLEE AU BENZENE	71
CHAPITRE X - DISCUSSION	73
A - Introduction des solvants non polaires	73
B - Rôle du solvant non polaire introduit	74

INTRODUCTION

Il est connu depuis longtemps que la cellulose sèche est très peu réactive. Et pourtant si autrefois la cellulose n'était utilisée sous forme de pulpes de bois ou de fibres de coton que dans les industries papetières et textiles, l'industrie des dérivés cellulosiques occupe actuellement une place très importante. A la nitrocellulose et à l'acétate, premiers dérivés découverts, sont venus s'ajouter de nombreux esters, éthers et autres dérivés.

La conversion industrielle de la cellulose naturelle en certains de ces produits, rendue difficile par la faible réactivité de la cellulose sèche, a d'abord été l'objet de recherches assez empiriques.

En première approximation, les réactions chimiques de la cellulose sont celles du motif celloglucane $C_6H_{10}O_5$, qui renferme trois fonctions alcooliques, une primaire et deux secondaires.

Mais la structure physique de la cellulose à la fois variable et hétérogène due à une constitution chimique complexe, n'a pas facilité l'étude des réactions chimiques et explique l'empirisme d'il y a quelques années des recherches industrielles sur les dérivés cellulosiques.

Notre exposé comprendra d'abord un rappel de la structure actuellement admise pour la cellulose, de son influence sur la réactivité et l'accessibilité des groupes hydroxyles, sur les propriétés de gonflement de la cellulose par les solvants non polaires.

Nous rappellerons ensuite l'existence, pour la cellulose, du phénomène d'inclusion, lequel s'explique par la nature même de cette structure, comme l'a montré STAUDINGER.

Dans une deuxième et troisième parties nous montrerons comment, en utilisant d'abord cette propriété d'inclusion, puis celle de gonflement, nous avons essayé d'accroître l'accessibilité de la cellulose, donc sa réactivité vis-à-vis de divers agents estérifiants et envers les organo-magnésiens.

PREMIÈRE PARTIE

BIBLIOGRAPHIE

A - STRUCTURE DE LA CELLULOSE.

La cellulose a une composition centésimale qui répond à la formule brute $(C_6H_{10}O_5)_n$ et sa constitution macromoléculaire linéaire a été démontrée par HAWORTH et son école (1). La chaîne cellulosique est formée par la juxtaposition de groupes glucose.

Les études de diffraction des rayons X attribuent une structure cristalline à maille monoclinique aux fibres cellulosiques (2). Mais l'assemblage spatial des chaînes n'est pas encore définitivement précisé.

La cohésion de cet édifice est assurée par l'existence de liaisons hydrogène entre hydroxyles de chaînes voisines (3, 4, 5) et l'étude infra-rouge a confirmé que pratiquement tous les hydroxyles de la cellulose sont inclus dans ces liaisons (6, 7, 8).

Ceci explique, en particulier, l'insolubilité de la cellulose dans l'eau et l'assemblage des chaînes en nappes bidimensionnelles.

Enfin les clichés de rayons X révèlent aussi l'existence d'une partie amorphe. Comme les dimensions des domaines cristallins sont de l'ordre de 500 Å à 1000 Å tandis que les chaînes ont des longueurs de 5000 Å, une même macromolécule appartient donc à plusieurs domaines cristallins et amorphes successifs.

Dans une fibrille cellulosique les chaînes macromoléculaires sont donc approximativement parallèles et ont tous les degrés d'ordre latéral depuis l'arrangement géométrique parfait d'un réseau cristallin jusqu'à une disposition désordonnée. Et les changements d'un arrangement à l'autre ne sont pas discrets mais progressifs.

Le rapport des régions amorphes et cristallines peut varier considérablement selon l'échantillon de cellulose et sous l'effet de certains traitements, en particulier par action des agents gonflants.

Diverses méthodes physiques et chimiques ont été proposées pour déterminer ce rapport ou degré de cristallinité de la cellulose (9, 10, 11, 12, 13).

B - REACTIVITE DE LA CELLULOSE

D'une manière générale les réactions chimiques de la cellulose sont celles du motif fondamental $C_6H_{10}O_5$, qui possède trois fonctions alcool. Mais

la capacité à réagir dépend de leur situation dans les diverses parties de la structure générale, donc de leur accessibilité aux molécules du réactif.

La cellulose étant insoluble, ses réactions débutent en milieu hétérogène. Le réactif attaque d'abord la surface des fibres puis diffuse à l'intérieur. Cette diffusion dépend des dimensions moléculaires du réactif et de la structure morphologique de la fibre (14, 15).

Elle est ensuite régie par la structure fine du réseau, c'est à dire par la disposition plus ou moins ordonnée des chaînes cellulosiques, les dimensions de la maille et le blocage mutuel des groupes hydroxyles sous forme de liaisons hydrogène. Elle dépend enfin des dimensions des molécules du réactif par rapport à celles des espaces entre les chaînes du polymère et de l'aptitude du réactif à rompre les liaisons hydrogène qui l'empêchent de diffuser et de réagir.

Afin d'augmenter la réactivité de la cellulose il est donc logique d'essayer d'écarter les chaînes cellulosique et de rompre les liaisons hydrogène, ce qui peut être réalisé en gonflant la cellulose par l'introduction d'un liquide entre les chaînes (16).

Aussi, étant donnée l'importance du gonflement comme prétraitement de la cellulose pour la rendre plus réactive, nous allons en rappeler brièvement quelques propriétés.

C - GONFLEMENT DE LA CELLULOSE

1/ Généralités

La cellulose est capable de gonfler dans certains liquides.

Par des études de diffraction des rayons X on a pu distinguer deux types de gonflement, le gonflement extraréticulaire et le gonflement intraréticulaire selon que l'agent gonflant pénètre seulement dans les domaines amorphes ou aussi dans le réseau cristallin (16).

Le type et l'importance du gonflement dépendent de la nature de l'agent gonflant et de la structure ordre-désordre de l'échantillon de cellulose. De nombreux auteurs ont essayé de relier la qualité d'un corps comme agent gonflant à certaines de ses propriétés physiques, en particulier à son moment polaire et à son volume moléculaire (17), à sa constante diélectrique (18) ou à sa tension superficielle.

Mais la relation la plus satisfaisante semble être la tendance du liquide à rompre les liaisons hydrogène de la cellulose et à former, éventuellement, ses propres liaisons avec elle. GORDY l'a assez bien vérifié par étude infrarouge (19).

En résumé, il apparaît donc que l'étendue jusqu'à laquelle un liquide peut pénétrer et gonfler une fibre de cellulose dépendra de sa capacité à rompre les liaisons hydrogène et aussi de son volume moléculaire.

2/ Gonflement par l'eau

C'est ainsi que la cellulose gonfle fortement dans l'eau. L'étude de ce gonflement a été très fructueuse pour la connaissance de la structure et de l'accessibilité de la cellulose (20, 21, 22).

Le gonflement de la cellulose naturelle ou native est toujours donné comme exemple de gonflement extraréticulaire. Mais les dimensions du réseau et les écarts entre les chaînes sont tels que quelques molécules d'eau pourraient s'introduire dans la maille sans en altérer les dimensions (23, 24, 25). C'est ce qui a été supposé par G. CHAMPETIER pour expliquer la formation d'un hydrate de formule $(2 \text{ C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5, \text{ H}_2\text{O})_n$ (26). De plus LEGRAND a signalé un renforcement considérable de l'interférence (002) de la cellulose qui correspond à une fixation d'eau dans le plan des chaînes cellulosiques (25).

En fait il y a encore quelques incertitudes sur la pénétration et la situation de l'eau dans les différentes régions structurales de la cellulose (27, 28). Néanmoins l'accessibilité des groupes hydroxyles du polymère est surtout fonction de la proportion de zones amorphes, comme cela a été montré par SEGAL et ses collaborateurs (29).

Si le gonflement par l'eau de la cellulose native ne change pas l'écartement des plans réticulaires, par contre celui dans une solution concentrée de soude s'accompagne d'une modification du cliché de diffraction. Cette soude absorbée est facilement éliminée par lavage à l'eau et la cellulose régénérée, dite mercerisée (30) ou cellulose II, a même aspect que la cellulose initiale, même composition, une maille encore monoclinique mais de dimensions différentes (31).

Cette opération de mercerisation, très utilisée dans l'industrie textile, constitue un prétraitement pour la préparation des dérivés cellulosiques. La cellulose mercerisée est en effet plus réactive que la cellulose native, fixe une quantité double d'eau d'hydratation (32, 27, 33), absorbe mieux les colorants. On a attribué une grande importance à l'effet de transformation du réseau cristallin sur ces propriétés.

A la suite de plusieurs auteurs (34), HERMANS et WEIDINGER ont montré qu'il y a un petit changement dans le diagramme de la cellulose II quand elle est gonflée par l'eau qui pénétrerait donc dans le réseau cristallin de la fibre (27). C'est une propriété qui peut être à l'origine des différences de comportement entre la cellulose mercerisée et la cellulose native.

Mais d'autres auteurs (35, 36) ont émis l'idée que ces changements de propriétés ne seraient pas dus à la présence du réseau de la cellulose II mais à une diminution de la quantité de substance cristalline.

De plus, contrairement à l'opinion courante selon laquelle la configuration de la chaîne cellulosique resterait invariable dans la transformation cellulose I $\longrightarrow$ cellulose II et conforme au modèle de MEYER et MISCH (2), il a été montré (37, 38) que la mercerisation affecterait cette configuration et supposé que cette nouvelle forme expliquerait peut-être un jour les comportements chimiques différents des deux celluloses (38).

3/ Gonflement par d'autres solvants

D'une façon générale on peut dire que les liquides gonflent la cellulose sèche moins que l'eau, leurs volumes moléculaires étant plus grands ou leurs aptitudes à briser les liaisons hydrogène plus faibles.

Ainsi le méthanol gonfle un peu moins que l'eau et le gonflement décroît quand le poids moléculaire des alcools normaux croît jusqu'à devenir négligeable avec le n-butanol (39).

Le gonflement dans le benzène est pratiquement nul.

Mais si les liquides organiques non polaires, comme le benzène, ne peuvent pas pénétrer par eux-mêmes dans la fibre sèche, ils peuvent y remplacer des liquides polaires dans lesquels il sont solubles.

KISTLER (40) a été l'un des premiers à étudié ce phénomène sur des membranes de cellophane qui, imbibées d'eau, laissaient passer de nombreux liquides, alors que sèches elles ne le permettaient pas.

Ainsi le benzène, par exemple, remplacera l'eau de gonflement après que celle-ci ait d'abord été déplacée par un solvant à la fois miscible à l'eau et au benzène, comme le méthanol.

Ce traitement est appelé procédé d'échange de solvants. MARCHANT (41) lui a donné le nom de WAN-exchange (Water-Alcohol-Non polar liquid).

Certains auteurs (42) pensent que les remplacements successifs de l'eau par le méthanol, puis du méthanol par le benzène sont complets ; d'autres que l'une ou l'autre de ces éliminations n'est pas totale (43, 44). Enfin MERCHANT déduit de ces travaux que la cellulose saturée de liquide non polaire contient des quantités égales de traces non éliminées d'eau et de méthanol (41).

Pour stabiliser le bois et l'empêcher de se rétracter ou de gonfler, on a utilisé ce procédé d'échanges et introduit dans les fibres des substances insolubles dans l'eau, par exemple des cires et des résines (43).

4/ Celluloses à inclusion

Ce procédé d'échanges de solvants permettant donc d'introduire dans la cellulose, des solvants non polaires, plusieurs auteurs ont eu l'idée de sécher la cellulose ainsi gonflée et d'en étudier ses propriétés après séchage.

C'est peut-être KISTLER qui, le premier, en a eu l'idée au cours de ses études sur les "aérogels" (40).

MEASE (45), WIERTELAK et GARBACZOWNA (46), RUSSELL et CAMPBELL (42) ont rapporté que les fibres de cellulose séchées à partir de différents liquides organiques, retenaient des quantités mesurables de ces liquides mêmes après de longues périodes de séchage.

MERCHANT a donné à ce procédé d'échanges suivi d'un séchage le nom de WAN-drying (41).

Mais le plus important travail sur ces fibres ainsi traitées a été fait par STAUDINGER et DOHLE (47).

Ces deux auteurs avaient en effet constaté que divers échantillons de cellulose différemment deshydratés présentaient des réactivités différentes vis à vis d'un mélange acétylant. Ainsi des échantillons de cellulose mercerisée, déshydratés par chauffage, étaient peu réactifs et l'étaient même moins que ceux de cellulose native pareillement traités.

Par contre la déshydratation par échanges de solvants et séchage même prolongé, à 60-100° sous haut vide, augmentait considérablement la réactivité des deux celluloses, la mercerisée devenant alors plus réactive que la native.

Ils ont montré que les celluloses n'étaient ainsi activées que par séchage à partir de solvants organiques insolubles dans l'eau et non pas des solvants du type méthanol, glycol ou formamide.

Ils ont alors trouvé par analyse élémentaire et pesées que les celluloses ainsi traitées renfermaient un certain taux de solvant organique non éliminé, ce taux étant plus élevé pour les celluloses mercerisées que pour les celluloses natives.

Ils ont désigné ces réserves de solvants organiques par le terme "inclusion de solvants" et ont nommé ces celluloses à inclusion d'après le nom du solvant qui est inclus par exemple "benzène-cellulose".

Les celluloses à inclusion sont très sensibles à l'humidité et sont transformées par l'eau, puis par séchage, en celluloses inactives, la mercerisée redevenant à nouveau moins réactive que la native.

Pour cette raison les solvants organiques utilisés pour la préparation des celluloses à inclusion doivent être rigoureusement deshydratés sinon de l'eau est retenue par la cellulose et par séchage sous vide, tout le solvant est d'abord évaporé, puis l'eau, de sorte qu'on obtient une cellulose inactive.

Il est à remarquer que les auteurs n'envisagent pas comme HERMANS (44) et MERCHANT (41) que la cellulose puisse conserver, au cours des échanges de solvants, des traces d'eau et d'alcool. Pour eux le seul emploi de solvants absolument anhydres suffit à éviter l'existence de ces traces.

STAUDINGER et DOHLE ont donc été conduits, par leurs travaux sur les divers modes de déshydratation, à faire la constatation assez surprenante suivante, à savoir que l'eau qui est liée aux hydroxyles des groupes glucose peut être complètement éliminée sous haut vide alors que divers solvants organiques sont eux, retenus par la cellulose.

A l'existence de cette cellulose à inclusion et à ses propriétés les auteurs ont donné l'explication suivante : la non-réactivité de la cellulose séchée sous haut-vide est due à la présence de liaisons hydrogène entre les chaînes voisines de cellulose ; si la cellulose est traitée par l'eau, les molécules d'eau pénètrent dans les fibres, brisent les liaisons hydrogène et forment un hydrate ; l'élimination complète, par séchage, de cette eau liée serait due à un cheminement progressif des molécules d'eau d'un groupe hydroxyle au suivant depuis l'intérieur de la fibre jusqu'à la surface où il y aurait évaporation.

La présence dans la cellulose de groupes hydroxyles libres, trop écartés pour se lier entre eux, serait donc responsable de la plus grande réactivité des celluloses à inclusion.

Les travaux de plusieurs auteurs (48, 49, 51) sur la diminution de la solidité du papier lorsqu'il est séché à partir du benzène et non plus de l'eau confirmeraient l'hypothèse de STAUDINGER sur la diminution des liaisons hydrogène dans la cellulose à inclusion.

Cependant la présence de groupes hydroxyles libres, ou du moins l'existence de liaisons hydrogène moins intenses, n'a pu être mise en évidence par étude infra-rouge (7).

D'autre part certains auteurs ont pensé, étant donné le mécanisme de la rétention des molécules de solvant entre les chaînes cellulosiques, que le phénomène de l'inclusion permettait de conserver à la surface totale des fibrilles l'étendue à laquelle elle s'était développée au cours du gonflement par l'eau.

Ainsi OBERLIN (38) a utilisé la cellulose dans cet état gonflé "figé" pour étudier plus facilement, par diffraction de rayons X, la structure de la cellulose gonflée.

En déplaçant le solvant non-polaire non plus par sèchage sous vide mais par un fort courant d'azote, FORZIATI et ses collaborateurs (51, 52) ont montré que les surfaces spécifiques de différents cotons gonflés étaient de 30 à 60 m²/g au lieu de 0,5 m²/g pour les mêmes cotons séchés à partir de l'eau.

Si l'on prend la valeur de cette surface spécifique comme une mesure de l'accessibilité de la cellulose à l'état gonflé, cette valeur est importante pour la connaissance du comportement de la cellulose au cours de ses réactions.

Le but de notre travail étant d'essayer d'augmenter la réactivité de la cellulose dans les réactions favorisées par un milieu non aqueux, l'estérification en particulier, nous nous sommes intéressés aux travaux de STAUDINGER, de KRASSIG et SCHROTT sur la cellulose à inclusion et surtout à la méthode d'échanges de solvants.

Nous avons étudié l'influence, sur diverses réactions, de la rétention de solvants dans les fibres de cellulose, de la nature de ces solvants et de la quantité présente.

DEUXIÈME PARTIE

CELLULOSES A INCLUSIONS

Dans cette partie nous avons d'abord voulu, à l'exemple de STAUDINGER et DOHLE, obtenir des celluloses à inclusion pour étudier sur elles l'influence de plusieurs facteurs, retrouver quelques-uns des résultats de ces auteurs vis à vis de la réaction d'acétylation et voir si cette augmentation de réactivité se manifestait dans d'autres réactions.

CHAPITRE I

CELLULOSES A INCLUSION DE BENZÈNE

1/ Méthode d'obtention

Nous avons d'abord préparé la cellulose à inclusion de benzène par la méthode de KRASSIG et SCHROTT (53). Les échantillons de cellulose native ou mercerisée sont d'abord gonflés à l'eau par immersion pendant deux heures à température ordinaire, puis essorés sommairement par creuset fritté ; toujours à la même température, l'eau est remplacée par du méthanol anhydre en soumettant les échantillons à un traitement alterné d'essorages et de cinq séjours de deux heures sous agitation dans ce solvant. Le méthanol est remplacé par du benzène anhydre par le même procédé.

La variation de l'indice de réfraction permet de suivre l'efficacité du procédé de déplacement d'un solvant par un autre.

La cellulose imbibée de benzène est mise à sécher jusqu'à poids constant dans l'étuve à 60° C sous un vide de 0,1 mm.

Nous obtenons ainsi de la cellulose à inclusion de benzène si les solvants utilisés étaient rigoureusement anhydres.

2/ Substances utilisées

Pour effectuer ce travail nous avons utilisé des linters de coton fournis par le Service des Poudres de degré de polymérisation moyen $DP_v = 1100$.

- Ces linters sont traités soit sous leur forme native, soit après mercerisation.

- La cellulose est mercerisée par immersion dans une solution de soude à 18 %, le rapport entre le poids de la cellulose et celui de la solution étant pris égal à 1/20.

Les solvants utilisés pour remplacer l'eau de gonflement de la cellulose doivent être parfaitement anhydres.

- Le benzène anhydre est obtenu à partir du benzène technique, desséché sur chlorure de calcium, bidistillé et conservé sur fils de sodium plusieurs fois renouvelés.

CHAPITRE II

RÉACTIVITÉ DE LA CELLULOSES A INCLUSION DE BENZÈNE

A - ACETYLATION

Il existe de nombreuses études sur la réactivité de la cellulose dans lesquelles la vitesse d'acétylation sert de mesure comparative de la réactivité. Il est habituellement admis que la réaction procède en acétylant d'abord complètement les régions amorphes ou facilement accessibles.

Nous avons aussi choisi la réaction d'acétylation pour étudier l'augmentation de réactivité de la benzène-cellulose préparée dans diverses conditions et pour comparer nos résultats à ceux de STAUDINGER et DOHLE (47).

1/ Réactifs, mode opératoire et méthode de dosage.

- Les échantillons de benzène-cellulose soumis à l'acétylation étaient fraîchement préparés.

- Le benzène employé comme diluant était anhydre.

- L'anhydride acétique était redistillé, Eb : 139°5.

La réaction d'acétylation était effectuée à température ambiante sous agitation modérée et la composition du mélange acétylant pour 1 g de cellulose était la suivante :

$$\left\{ \begin{array}{ll} 9,56 \text{ g d'anhydride acétique soit } 9 \text{ ml.} \\ 28,68 \text{ g de benzène} & \text{soit } 36,6 \text{ ml.} \\ 30 \text{ mg d'acide perchlorique à } 65 \% \end{array} \right.$$

L'acide perchlorique est utilisé comme catalyseur et les proportions de ce mélange sont voisines de celles employées par KRASSIG et SCHROTT (53).

La réaction avait lieu en milieu hétérogène, les acétates formés n'étant pas solubles dans le milieu réactionnel. Elle était arrêtée, après un temps déterminé, par addition de méthanol. Les produits filtrés étaient soigneusement lavés au méthanol, puis à l'eau distillée et enfin séchés sous vide jusqu'à poids constant.

Ces produits étaient dosés par saponification hétérogène par la méthode d'EBERSTADT (54), modifiée par GENUNG et MALLATT (55).

Les résultats du dosage sont habituellement donnés en taux d'acétyle pour 100 g d'ester. Nous préférons les donner en degré de substitution n, d'est à dire en nombre de fonctions hydroxyles estérifiées par motif celloglu-cane. Pour la cellulose ce nombre n'a qu'une valeur moyenne.

2/ Résultats expérimentaux

a) Influence de l'inclusion

Pour constater l'existence de l'inclusion par une augmentation de réactivité par rapport à la cellulose sèche nous avons acétylé les trois échantillons suivants pendant 30 minutes :

A : linters mercerisé soigneusement séché

B : le même linters plongé 2 heures dans du benzène anhydre avant la réaction.

C : linters mercerisé à inclusion de benzène.

Les degrés de substitution respectivement obtenus étaient :

0 pour A
0,05 pour B
0,93 pour C

Le traitement d'échanges de solvants suivi de séchage a donc bien un effet sur la réactivité de la cellulose.

b) Influence du procédé d'échanges.

Nous avons d'abord réalisé, à l'exemple de STAUDINGER, KRASSIG et SCHROTT, les échanges de solvants à température ordinaire.

Puis nous avons voulu étudier l'effet de la température sur ces échanges. De la cellulose à inclusion a été préparée en opérant vers 40°, puis à reflux des solvants.

D'autre part, ayant pensé qu'un déplacement brutal de l'eau par le méthanol pourrait donner un resserrement de la cellulose gonflée, les déplacements ont été effectués progressivement, à température ordinaire, par des mélanges en proportions variables d'eau et de méthanol, puis par du méthanol anhydre et enfin par du benzène anhydre.

Au lieu de remplacer le méthanol anhydre par du benzène pur nous avons aussi fait un essai de déplacement par des mélanges variables de méthanol et de benzène, puis par du benzène pur.

Les celluloses mercerisées traitées par ces différentes méthodes ont été acétylées pendant 30 minutes. Les résultats sont réunis dans le tableau 1.

Tableau 1

Procédé d'échanges	D. S.
à température ordinaire	0,93
à 40° C	1,3
à reflux des solvants	1,3
échanges progressifs :	
eau/MeOH	0,9
eau/MeOH, MeOH/benzène	0,6

Si les résultats obtenus pour les échanges à 40° C ou à reflux des solvants sont identiques, le remplacement des solvants les uns par les autres se fait cependant plus rapidement à reflux. C'est ce procédé que nous utiliserons dans la suite de ce travail.

c) Influence du mode de séchage.

Pour étudier la sensibilité de la benzène-cellulose à l'humidité et aussi le rôle du séchage sur sa préparation nous avons réalisé des acétylations de 90 minutes sur les échantillons suivants :

C : linters mercerisé à inclusion de benzène séché à 60° sous un vide de 0,1 mm

C' : C laissé 3 mois à l'air libre

C'' : C laissé 3 mois dans un dessiccateur à P_2O_5 où l'on ne fait pas le vide

D : C lavé au méthanol puis séché sous vide

E : linters mercerisé gonflé au benzène, d'abord mis 2 jours dans un dessiccateur à P_2O_5 dans lequel on fait le vide de temps en temps à l'aide d'une trompe à eau, puis enfin séché à l'étuve à vide sous 0,1 mm jusqu'à poids constant.

Les résultats des dosages sont donnés dans le tableau 2.

Tableau 2

Echantillon	D. S.
C	3
C'	0,5
C''	1,77
D	0,02
E	0,9

Ils mettent en évidence :

- la grande sensibilité de la benzène cellulose à l'eau
- l'intérêt à l'utiliser fraîchement préparée dans ses réactions
- la nécessité d'un séchage brutal et rapide pour l'obtention de

l'inclusion.

d) Influence de la quantité de benzène retenue dans la cellulose.

Nous avons voulu déterminer l'ordre de grandeur de la quantité de benzène ainsi retenue dans le linters mercerisé et qui lui confère une telle réactivité par rapport à la cellulose sans inclusion.

Comme il était intéressant d'étudier la réactivité de la cellulose en fonction de la quantité de benzène, nous avons séché en des temps différents des prises de cellulose mercerisée imbibée de benzène et déterminé le pourcentage de benzène retenu dans chacun des échantillons. Ces échantillons ont été ensuite acétylés pendant des temps égaux à 20 minutes.

Les résultats sont réunis dans le tableau 4. Ils montrent que le taux de benzène diminue rapidement pour atteindre très vite un palier. Mais l'obtention de ce palier dépend évidemment de la température et de la pression dans l'étuve. Nous avons dit que cette rapidité est en partie responsable de l'existence de l'inclusion.

Tableau 3

Temps de séchage	% de benzène retenu	D. S.	Nbre de moles de benzène/groupe glucose
1/2 heure	10,8	2 52	0,22
1 heure	6,4	2,08	0,13
1 h 30	2,85	1,9	0,059
2 heures	2	1,2	0,04
5	1,8 à 1,6	0,73	0,037
24	1,6	0,73	0,033

Nous voyons également que le taux d'acétyle varie énormément entre 0 et 3 % de benzène retenu dans la cellulose.

Le taux de benzène retenu ne pouvant, dans nos conditions d'expérience et de séchage, être inférieur à 1,6 %, nous ne pouvons tirer de conclusions quant à la forme de la courbe entre 0 et 1,6 %. Il est possible que la réaction ne démarre qu'à partir d'un taux donné de benzène et qu'il existe un certain seuil en dessous duquel la cellulose n'est pas plus réactive qu'à l'état sec.

e) Influence de la structure

STAUDINGER ayant remarqué que la cellulose mercerisée devenait plus réactive que la cellulose native après inclusion, nous avons réalisé des acétylations de 30,90 et 120 minutes sur les échantillons suivants (nous conservons la nomenclature utilisée depuis le début de ce paragraphe).

A : linters mercerisé, lavé à l'eau, soigneusement séché

C : linters mercerisé à inclusion de benzène

F : linters natif lavé à l'eau, soigneusement séché

F' : linters natif à inclusion de benzène

G : cellulose floche, native, lavée à l'eau, séchée

G' : cellulose floche, native à inclusion de benzène

H : cellulose floche mercerisée, lavée à l'eau, séchée

H' : cellulose floche mercerisée à inclusion de benzène

Les résultats sont donnés tableau IV et représentés

Tableau 4

Echantillons	à l'état séché			à inclusion		
	30 mn	90 mn	120 mn	30 mn	90 mn	120 mn
A	0	0	0			
C				1,3	3	3
F	0	0,03	0,05			
F'				0,2	0,9	1,08
G	0	0,12	0,2			
G'				0,8	1,78	2
H	0	0,1	0,2			
H'				1,1	1,80	2

Ces résultats mettent en évidence que :

α) à l'état sec

- les linters natifs et mercerisés ne sont guère plus réactifs l'un que l'autre.

- la cellulose floche, c'est à dire une cellulose réduite mécaniquement à l'état de poudre très fine, à la même réactivité qu'elle soit native ou mercerisée, mais elle est plus réactive que les linters.

β) avec inclusion de benzène

- le linters mercerisé devient beaucoup plus réactif que le linters natif dont la réactivité cependant n'est pas négligeable.

- la cellulose floche est plus réactive que le linters natif mais moins que le mercerisé et ses deux formes native et mercerisée sont aussi réactives l'une que l'autre.

Cette plus grande réactivité du linters mercerisé est la raison pour laquelle nous l'avons utilisé dans l'étude de l'influence des divers facteurs énumérés précédemment et pour laquelle nous continuerons à l'employer.

f) Cinétique d'acétylation

Pour tenir compte de l'hypothèse selon laquelle l'acétylation procède en acétylant d'abord complètement les régions facilement accessibles, nous avons étudié la cinétique de la réaction pour le linters mercerisé à inclusion de benzène.

Les résultats sont donnés dans le tableau V est représentés (fig.2) (courbe a).

La réaction est assez rapide pendant les 60 premières minutes et l'obtention du triacétate est ensuite beaucoup plus lente

Nous signalons que la cellulose à inclusion devient translucide dans le milieu réactionnel après 30 minutes environ de réaction, ce qui n'est pas le cas pour les celluloses séchées à partir de l'eau.

g) Influence du solvant intermédiaire dans le procédé d'échanges

Au lieu de déplacer l'eau de gonflement par du méthanol nous avons utilisé de l'éthanol, lequel était ensuite chassé par du benzène.

La cellulose mercerisée, ainsi traitée, était acétylée selon le processus habituel et nous donnons tableau V et (fig.2) (courbe b) les résultats de la cinétique d'acétylation.

La courbe montre que cette cellulose est moins réactive que la précédente pendant les 60 premières minutes de la réaction.

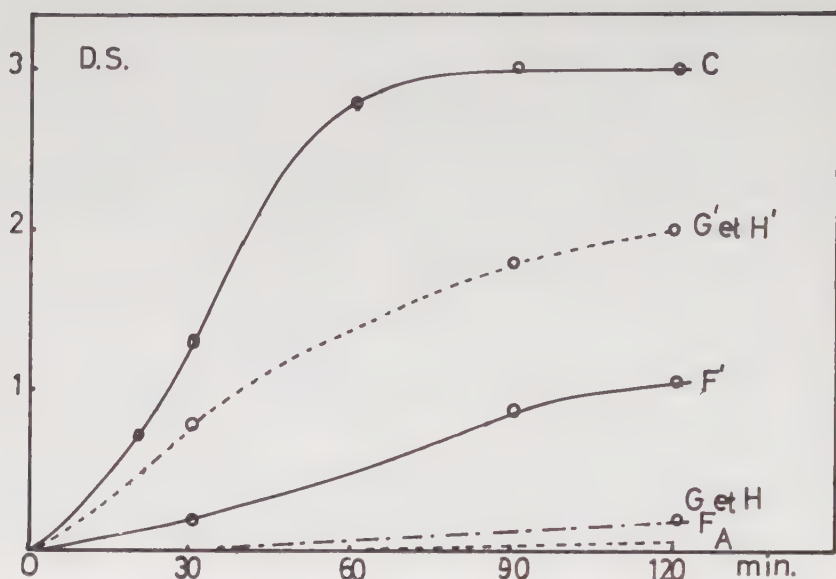


Fig. 1 - Influence de la structure de la cellulose sur la réactivité et sur l'inclusion.

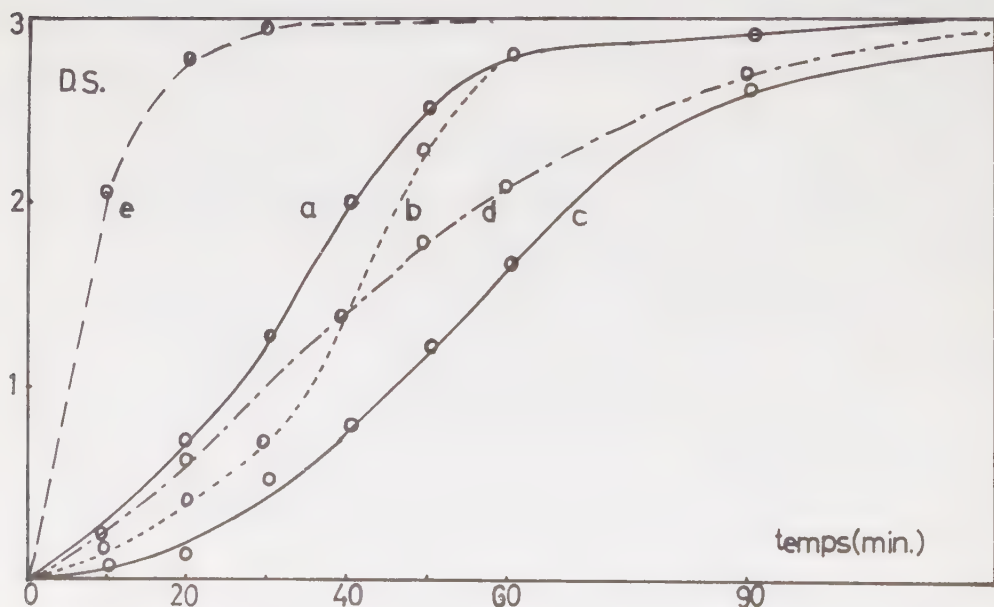


Fig. 2 - Cinétiques d'acétylation :

cellulose à inclusion de benzène préparée par les échanges suivants

eau-méthanol-benzène (courbe a)

eau-éthanol-benzène (courbe b)

Cellulose à inclusion de cyclohexane préparée par les échanges suivants

eau-méthanol-cyclohexane (courbe c)

eau-éthanol-cyclohexane (courbe d)

Cellulose imbibée de benzène (courbe e)

Tableau V

Durée en minutes	Degrès de substitutions	
	Echanges Eau/Methanol/benzène	Echanges Eau/Ethanol/benzène
10	0,53	0,15
20	0,73	0,4
30	1,3	0,7
40	2	1,4
50	2,5	2,3
60	2,8	2,8
90	2,9	2,9
120	3	3

Nous terminerons ce paragraphe en faisant remarquer que nous ne retrouvons pas exactement les résultats numériques de STAUDINGER lequel n'opérait pas dans les mêmes conditions expérimentales. Il acétylait 24 heures à 60° des échantillons de 0,1 à 0,2 g de cellulose par un mélange de 10 ml d'anhydride acétique et 16 ml de pyridine sans catalyseur.

Au bout de ce temps la cellulose mercerisée avait un degré de substitution de l'ordre de 1 tandis que celui de la cellulose native était égal à 0,4. Cet auteur donne un taux de benzène retenu dans la cellulose mercerisée égal à 3,4 % et non 1,6 %.

B - ACTION DE L'IODURE DE METHYL MAGNESIUM

Pour continuer cet examen de la réactivité de la cellulose à inclusion de benzène nous avons voulu étudier son comportement vis à vis d'autres réactifs classiques de la fonction alcool, les organo-magnésiens.

1/ Bibliographie

La réaction de la cellulose avec les organo-magnésiens a déjà été étudiée et selon les auteurs les conclusions sont opposées.

COSTA (56) faisait réagir BrMgC_2H_5 en solution étherée sur du papier filtre soigneusement lavé, réduit en bouillie et séché à l'étuve. Il observait un dégagement gazeux et après 12 heures de réaction à 35° la solution grise du magnésien était décolorée tandis que la cellulose, tout en conservant son aspect fibreux, prenait une coloration gris verdâtre. D'après le volume d'éthane dégagé et l'analyse du composé obtenu il en déduisait que la cellulose avait réagi à raison d'un hydroxyle par groupe glucose. Ces résultats sont en contradiction totale avec ceux de nombreux autres auteurs (57, 58, 69) qui, en mettant en contact de la cellulose séchée à 120° C avec CH_3MgI en solution dans l'éther ou la diméthylaniline, n'observaient aucun dégagement de méthane.

Nous avons voulu voir, à notre tour, si l'inclusion de benzène ne favoriserait pas la pénétration du réactif magnésien dans la cellulose, permettant ainsi à la réaction de se faire.

2/ Réactifs et dispositif expérimental

- Le magnésien utilisé était du iodure de méthyl magnésium en solution étherée. Il était préparé directement dans le ballon à réaction.

- Pour mettre en évidence une réaction éventuelle, le gaz formé était recueilli dans un nitromètre de LUNGE qui permettait d'en mesurer le volume.

L'appareil était composé d'un ballon de 500 ml tronconique à 8 tubulures :

- celle du centre, munie d'un arrivée d'azote, était reliée au nitromètre par un réfrigérant DEWAR refroidi à -77° par un mélange neige carbonique-alcool.

- à l'une des deux tubulures latérales était fixé un coude de verre prolongé par un très long rodage dans lequel coulissait un agitateur qui permettait de pousser l'échantillon de cellulose dans le ballon.

- à la dernière tubulure était adaptée une ampoule avec arrivée d'azote qui permettait l'introduction de ICH_3 pour la préparation du magnésium.

Après avoir essayé diverses modifications de cet appareil pas assez efficaces pour retenir la vapeur d'éther, ce modèle avec réfrigérant DEWAR s'était révélé le plus satisfaisant. Le réfrigérant était relié par un robinet à 3 voies soit au nitromètre, soit à l'air libre.

L'azote envoyé dans le ballon et l'ampoule à iodure de méthyle passait à travers des tubes à P_2O_5 et un compte-bulles.

3/ Résultats

- La cellulose native séchée ne produit aucune effervescence et il n'y a pas de dégagement gazeux.

- mêmes constatations pour la cellulose mercerisée séchée

- la cellulose mercerisée à inclusion de benzène ne réagit pas non plus.

Pour contrôler l'efficacité de l'appareil nous avons envoyé dans le ballon à réaction des échantillons de cellulose native rigoureusement séchés que nous avons ensuite mouillés avec des poids connus d'eau.

Il y a une très vive effervescence, une brusque dénivellation dans le nitromètre et les volumes mesurés sont très proches des valeurs calculées bien qu'un peu supérieurs ce qui peut s'expliquer par un petit entraînement d'éther (Tab. VI).

Tableau VI

Poids d'eau	Volumes mesurés	Volumes théoriques
0,0353	49	47,2
0,0822	112	109,7

Si, l'on considère le fait que la molécule d'organo magnésien n'existe pas à l'état individuel CH_3MgI mais sous forme de complexe étheré, on peut expliquer la non-réactivité de la cellulose vis à vis de ce composé par l'important volume moléculaire de ce dernier qui ne peut pénétrer entre les chaînes du polymère. On peut aussi supposer que l'éther du milieu réactionnel détruit l'inclusion de benzène en formant des liaisons avec les hydroxyles de la cellulose, ce qui gênerait la réaction.

Pour ces raisons nous nous sommes intéressée aux travaux de TSCHÉ-LINZÉFF (60) qui a préparé, par action catalytique des amines tertiaires, des magnésiens dits "individuels", lesquels, par réaction violente avec l'éther, se transforment en composés identiques aux complexes étherés de GRIGNARD, tant par leur composition que par leurs propriétés.

Cet auteur a ainsi obtenu de l'iodure d'éthyl-magnésium en solution benzénique en chauffant un mélange de magnésium pulvérisé, d'iodure d'éthyle et de benzène avec quelques gouttes de diméthyl-aniline. Il avait renoncé à employer l'iodure de méthyle, très lent à réagir.

Nous avons préparé, par cette méthode, de l'iodure d'éthyl magnésium directement dans le ballon à réaction de l'appareil précédent en chauffant au bain-marie. La préparation est beaucoup plus lente que pour un composé de GRIGNARD et démarre très difficilement. Le produit final est une solution de teinte gris brun.

Nous avons envoyé dans cette solution divers échantillons de cellulose:

- la cellulose native sèche n'a pas réagi.
- la cellulose mercerisée sèche, non plus.

Puis nous nous sommes assurée que ce magnésien était aussi réactif que le composé de GRIGNARD vis à vis des molécules d'eau en y poussant des prises de cellulose native séchée mouillées de poids connus d'eau. Ce qui était confirmé par des résultats semblables aux précédents.

- mais les 5 essais faits avec de la cellulose mercerisée à inclusion de benzène ont montré qu'elle ne réagissait pas non plus avec ce magnésien "individuel".

Nous retrouvons donc pour la cellulose sèche la non-réactivité vis à vis des magnésiens déjà défendue par WOOD (58) et NIETHAMMER (57) et nous constatons que dans ce cas l'inclusion de benzène n'apporte aucune augmentation de réactivité.

CHAPITRE III

RÉACTIVITÉ DE LA CELLULOSES A INCLUSION DE CYCLOHEXANE

A - PREPARATION

1/ par le procédé d'échanges eau - MeOH - cyclohexane le cyclohexane utilisé est desséché de la même manière que le benzène.

Le méthanol et le cyclohexane ne sont pas miscibles en toutes proportions.

2/ par le procédé d'échanges eau - EtOH - cyclohexane l'éthanol utilisé est de l'éthanol absolu distillé.

B - ACETYLATION

La réaction est faite en milieu cyclohexanique, les concentrations moléculaires du mélange acétylant étant les mêmes que pour les réactions en solution benzénique. Les résultats sont donnés tableau VII et (fig. 2)(courbes c et d). Dans le premier cas la cellulose est beaucoup moins réactive que dans le second.

De plus nous voyons que la cellulose préparée à l'aide de l'éthanol comme solvant intermédiaire est moins réactive que la cellulose à inclusion de benzène Ceci est certainement dû à l'emploi de l'éthanol comme le montre la moindre réactivité de la cellulose à inclusion de benzène préparée aussi avec l'éthanol comme solvant intermédiaire.

Tableau VII

Temps en minutes	eau/MeOH/ cyclohexane	eau/EtOH/ cyclohexane
10	0,05	0,26
20	0,1	0,66
30	0,5	1,05
40	0,8	1,37
50	1,2	1,8
60	1,7	2,1
90	2,6	2,7
120	2,85	2,95

CHAPITRE IV

DISCUSSION

A l'aide des résultats précédents nous allons examiner les divers facteurs qui influent sur la formation et l'existence de l'inclusion dans la cellulose puis nous discuterons du rôle de cette inclusion quant à l'augmentation de réactivité de ce polymère.

A - POSSIBILITE D'EXISTENCE DE L'INCLUSION

1/ Dans l'introduction il a été rappelé que les liquides gonflent la cellulose sèche moins que l'eau, le gonflement dépendant du volume moléculaire de l'agent gonflant mais surtout de son aptitude à briser les liaisons hydrogène du polymère et à former ses propres liaisons avec lui.

C'est ainsi que l'échantillon B de linters mercerisé qui avait été mis à tremper dans du benzène alors qu'il était sec n'est pas devenu, vis à vis de l'acétylation, réactif comme l'échantillon C. Il est resté aussi inactif que l'échantillon A sec. Le benzène seul n'a donc pas le pouvoir de pénétrer dans la substance même de la cellulose et de favoriser la diffusion du réactif.

L'introduction du benzène dans la cellulose nécessite donc un gonflement préalable de celle-ci.

La cellulose sèche devra donc être d'abord gonflée par l'eau. Une illustration du rôle de l'eau dans la pénétration ultérieure d'autres solvants est donnée par une étude d'HERMANS (44). En effet, par examen au microscope de "filaments modèles" de viscose fraîchement filés et plongés parfaitement secs dans l'eau, l'auteur observait une ligne frontière nette qui avançait peu à peu de la périphérie du filament vers son centre, séparant la partie extérieure en voie de gonflement de la partie intérieure encore sèche. En plongeant ces mêmes filaments dans des mélanges d'eau et de glycérine, cette ligne frontière, preuve d'une pénétration de liquide, n'apparaissait qu'à partir d'une teneur en eau suffisante.

L'auteur concluait que la glycérine ne pénètre pas dans la cellulose sèche, à moins qu'un chemin n'y ait été frayé par une certaine quantité d'eau.

Avec le méthanol et des filaments complètement secs la ligne frontière n'était visible qu'après 2 ou 3 jours et avec l'éthanol absolu au bout de plusieurs jours.

Dans le cas du benzène, non miscible à l'eau, le remplacement de l'eau par un solvant intermédiaire est indispensable.

Le benzène ayant donc pénétré dans la cellulose après y avoir peu à peu remplacé le méthanol de gonflement, la cellulose est soumise, à l'étuve à vide, à un séchage poussé jusqu'à poids constant. Par pesées et analyse élémentaire (47), la présence de quelques pour-cent de benzène est constatée dans la cellulose ainsi traitée.

2/ On peut d'abord penser que les raisons qui favorisent cette rétention de solvant sont les mêmes que celles qui empêchaient sa pénétration directe, à savoir sa faible polarité, son inaptitude à former des liaisons hydrogène et son volume moléculaire.

C'est ainsi que l'éther éthylique qui n'a aucune affinité chimique pour la cellulose y est retenu même après chauffage à 105° (61), de même que certains composés comme les éthers du glycol du type $R(CH_2OH)_n-OH$.

C'est sur ces raisons que repose l'explication, par STAUDINGER, du phénomène d'inclusion : les molécules de benzène qui ont pénétré à l'intérieur de la fibre ne peuvent plus diffuser vers la surface à cause de leur incapacité à migrer le long des groupes hydroxyles de la cellulose par formation de liaisons hydrogène comme le feraient l'eau et le méthanol.

3/ L'inclusion est favorisée par un séchage brutal. Nous avons montré à l'aide des échantillons E, imbibés de benzène et placés dans un dessiccateur où l'on fait le vide de temps à autre par une trompe à eau, qu'un séchage progressif ne favorise pas la rétention de benzène.

L'effet du séchage brutal peut s'expliquer de la manière suivantes : à la surface de la fibre, les molécules de benzène sont éliminées très rapidement, les chaînes de cellulose se resserrent et les hydroxyles se lient de nouveau. Il se forme alors sur la surface une couche cornée et le benzène emprisonné à l'intérieur de la fibre ne peut plus diffuser à travers elle.

On observe déjà cette influence de la rapidité du séchage sur la dessiccation de la cellulose imbibée d'eau (44).

4/ Le mécanisme de formation de l'inclusion explique la nécessité d'employer des solvants parfaitement anhydres pour éliminer complètement l'eau et le méthanol de prégonflement. Sinon, au cours du séchage, les quelques molécules restantes de ces solvants favorisent la diffusion des molécules de benzène en leur frayant un chemin jusqu'à la surface de la fibre.

Pour cette même raison les celluloses à inclusion sont très sensibles à l'humidité. L'eau écarte à nouveau les chaînes cellulosiques permettant ainsi aux molécules du solvant inclus de diffuser vers l'extérieur.

5/ Par des essais d'acétylation sur des linters natif et mercerisé et sur la cellulose floche nous avons remarqué que la structure du polymère influe sur la rétention de benzène.

- à l'état sec la cellulose floche est plus réactive que les linters mais après inclusion de benzène elle est moins réactive que le linters mercerisé à inclusion tout en le restant plus que le linters natif à inclusion.

La cellulose floche étant de la cellulose pulvérisée par broyage mécanique on peut expliquer sa plus grande réactivité à l'état sec par une destruction complète de sa structure cristalline, donc par une meilleure accessibilité aux réactifs.

Mais cette absence de structure serait aussi responsable d'une inclusion de benzène inférieure à celle réalisée par le réseau du linters mercerisé.

- par inclusion, le linters mercerisé devient plus réactif que le natif alors qu'à l'état sec ces 2 linters présentaient pratiquement la même inactivité.

Or des mesures de surface spécifique faites sur la cellulose gonflée par l'eau puis traitée par la méthode des déplacements, le dernier solvant étant déplacé par absorption d'azote, ont montré que la cellulose mercerisée offre, après gonflement, une plus grande surface accessible que la cellulose native (52). L'inclusion de benzène pourrait donc elle aussi maintenir cet état de plus grande accessibilité.

Dans sa thèse OBERLIN a utilisé cette propriété pour étudier la cellulose dans un état gonflé "figé" dans lequel des pores restent à la place de l'agent gonflant (38).

D'autre part, comme certains auteurs (24, 34) l'ont montré, l'eau provoque dans la cellulose mercerisée un gonflement intracristallin. La pénétration du benzène pourrait peut-être ainsi y être plus profonde, ce qui en permettrait une meilleure rétention.

En outre l'existence de pores naturels dans le linters natif pourrait permettre une meilleure évaporation du benzène, donc une plus faible rétention.

6/ En acétylant des linters mercerisés à inclusion obtenus respectivement par les échanges eau-méthanol-benzène et eau-éthanol-benzène nous avons constaté l'influence du solvant intermédiaire sur la réactivité de la cellulose, donc sur l'inclusion.

Ce solvant doit provoquer, en déplaçant l'eau, un resserrement minimum de la structure, donc être capable de remplacer dans la fibre cellulosique l'eau qui s'y trouvait en empêchant ainsi les chaînes de se lier entre elles.

L'efficacité moindre de l'éthanol serait due à son volume moléculaire plus grand et à une moins grande affinité pour la cellulose. Ceci rejoint les résultats des examens microscopiques d'HERMANS (11) et des travaux de STAMM (39) sur le gonflement du bois par la série des alcools normaux.

L'emploi de l'éthanol dans la préparation des inclusions de cyclohexane serait en partie responsable de leur réactivité plus faible.

Craignant d'autre part que le remplacement brutal de l'eau par le méthanol ne puisse aussi causer un certain resserrement de la structure nous avons préparé de la benzène-cellulose en déplaçant l'eau par des mélanges d'eau et de méthanol à teneur croissante en méthanol. Ces échanges ayant été effectués à température ordinaire, les résultats de l'acétylation sont identiques à ceux trouvés pour la cellulose à inclusion traitée à la même température (tab. 1).

Or FORZIATI et ses collaborateurs (52) ont montré, pour la cellulose gonflée au méthanol, que la surface spécifique est la même que le déplacement ait été brutal ou progressif.

Cette propriété est certainement due aux affinités chimiques très voisines de l'eau et du méthanol pour la cellulose.

Par contre le déplacement progressif du méthanol par des mélanges méthanol/benzène de compositions variables confère à la benzène-cellulose une moindre réactivité que le déplacement brutal (tab.1).

Il semble donc qu'un excès de benzène soit nécessaire pour lui permettre de pénétrer en grande quantité dans la fibre et maintenir l'écartement des chaînes au fur et à mesure de l'élimination du méthanol.

On comprend ainsi la faible réactivité de la cyclohexane-cellulose obtenue avec le méthanol comme solvant intermédiaire, le méthanol et le cyclohexane n'étant pas miscibles en toutes proportions.

7/ Enfin les échanges de solvants réalisés à température ordinaire, à 40° C ou au reflux des solvants ont mis en évidence l'influence de la température dans la préparation de la benzène-cellulose.

HERMANS (44), par des expériences sur les mélanges de glycérine et d'eau, a montré que la rapidité de pénétration augmente fortement avec la température laquelle favorise le déplacement des molécules le long des groupes hydroxyles de la cellulose.

Les résultats de FORZIATI (52) suggèrent que le chauffage accroît la surface spécifique de la cellulose, laquelle est conservée après inclusion.

B - ROLE DE L'INCLUSION

S'il est possible d'expliquer de façon vraisemblable les processus de pénétration et de rétention du benzène dans le réseau de la cellulose, il est plus délicat de formuler des hypothèses sur le rôle joué par l'inclusion vis à vis des divers facteurs qui habituellement régissent la réactivité de la cellulose, à savoir sa structure et la présence de liaisons hydrogène.

1/ Nous avons vu que différents auteurs ont supposé, à la suite de mesures de surface spécifique, que la cellulose, traitée par échange de solvants et séchage, conservait une surface accessible égale, du moins en majeure partie, à celle créée initialement par le gonflement dans l'eau. Les quelques molécules retenues de benzène suffiraient, par leur répartition au hasard dans la structure, à créer un réseau de pores minuscules, lesquels faciliteraient la diffusion de certains réactifs.

2/ L'inclusion pourrait être responsable d'une diminution du taux de cristallinité de la cellulose, cette hypothèse résultant des travaux de KOURIS et ses collaborateurs (13). Ces auteurs ont étudié l'effet de divers modes de séchage sur la cristallinité de la cellulose.

Les intensités de clichés de diffraction des rayons X par les différents échantillons étaient déterminées à l'aide d'un microdensitomètre et les indices de cristallinité X correspondant à ces échantillons en étaient déduits par l'équation de ANT - WUORINEN (12). Ce paramètre X peut être considéré comme une mesure relative de la fraction de substance cristalline dans la fibre (13).

Nous donnons tableau VIII quelques-uns des résultats de ces auteurs sur de la cellulose qui n'avait jamais été séchée auparavant.

Tableau VIII

Echantillon	Traitement	X %
F ₁	séché à l'étuve à 105°	70,6
F ₃	F ₁ mouillé à temp. ordinaire et séché à l'étuve à 105° (10 fois)	72,8
F ₆	traité par échange de solvants et séché à partir du benzène	63,5

Ce tableau montre que la paramètre X de l'échantillon F₃, qui a subi un cycle de mouillages par l'eau et de séchages a augmenté par rapport à celui de l'échantillon F₁, lequel n'a subi qu'un seul séchage.

L'eau qui est un bon agent gonflant, favoriserait l'alignement des chaînes moléculaires dans les régions amorphes de la fibre en augmentant leur mobilité et faciliterait ainsi la formation de liaisons hydrogène lors du séchage. Le séchage de la cellulose étant un phénomène irréversible, le cycle subi par F₃ crée peu à peu un plus grand nombre de régions cristallines.

Par contre l'échantillon F₆ séché par évaporation du benzène a un indice de cristallinité beaucoup plus faible. L'auteur explique cette différence par un moindre alignement des chaînes de la cellulose par le benzène au cours du séchage (13, 62).

3/ De nombreux auteurs ont pensé avec STAUDINGER que le séchage à partir du benzène diminuerait le nombre de liaisons interfibrilles, ce qui expliquerait la plus grande réactivité de la cellulose et la moindre ténacité du papier ainsi séché (48, 49, 50, 63, 64).

Pourtant les spectres d'absorption infra-rouge de celluloses activées par les échanges eau-acétone-tétrachlorure de carbone ne se sont pas révélés différents de ceux de la cellulose séchée à partir de l'eau (7), dans laquelle tous les groupes OH sont liés.

En fait, si toutes les fonctions hydroxyles restent, dans la cellulose à inclusion, engagées dans des liaisons hydrogène il faudrait déterminer si ces liaisons ont conservé leur intensité maximum ou si elles ont été un peu relâchées par l'encombrement des molécules de benzène.

4/ La courbe qui représente les résultats de l'influence de la quantité de benzène retenu sur la réactivité de la cellulose, présente un changement de pente pour un taux de benzène voisin de 2,85 %.

A ce changement d'allure on peut proposer l'explication suivante :

- la cellulose sèche étant inactive, il lui suffit d'un faible taux de benzène pour devenir très réactive.

- si le benzène retenu l'est surtout dans les zones accessibles une quantité critique de benzène peut être suffisante pour que toutes ces zones soient pénétrées et attaquées rapidement par le réactif. Cette quantité serait voisine de 2,85 %.

- Au delà de laquelle que soit la quantité de benzène retenue dans ces zones accessibles, la réaction a à se poursuivre dans les régions moins accessibles, ce qu'elle fait plus lentement. D'où le changement de pente de la

courbe. Ce n'est plus alors la quantité de benzène qui régit la réaction mais la structure de la cellulose.

Pour OBERLIN l'inactivité des zones désorganisées à l'état sec serait due à la formation d'adhérences entre les fibrilles voisines, lesquelles seraient maintenues par des liaisons hydrogène (38). Ces liaisons seraient rompues par l'eau qui est un solvant polaire et les zones désorganisées deviendraient accessibles.

L'inclusion maintiendrait en partie cette accessibilité, par encombrement stérique, et la petite quantité de benzène retenu jouerait, en quelque sorte, le rôle d'un "catalyseur" pour permettre à la réaction de s'amorcer.

TROISIÈME PARTIE

RÉACTIVE DES CELLULOSES GONFÉES

Pour continuer cette étude de la réactivité de la cellulose nous nous sommes préoccupés, non plus de la cellulose à inclusion, intéressante par les renseignements qu'elle apporte sur la structure de la cellulose, mais de la cellulose imbibée de solvant, obtenue par le procédé d'échanges. Dans ce travail nous avons voulu examiner l'influence des volumes moléculaires des agents gonflants et des réactifs et voir, dans le cas du benzène, si la quantité de solvant retenu favoriserait l'action du iodure de méthyl-magnésium qui était nulle envers la cellulose à inclusion.

CHAPITRE V

CELLULOSE GONFLÉE AU BENZÈNE

La cellulose utilisée était du linters mercerisé préparé et gonflé comme précédemment avec des solvants rigoureusement anhydres.

A - ACÉTYLATION

Avant d'étudier d'autres réactions nous avons d'abord comparé sa cinétique d'acétylation avec celle de la cellulose à inclusion.

1/ Réaction et résultats

Des échantillons de cellulose imbibée de benzène sont préparés individuellement. A partir des poids connus de cellulose et de benzène de gonflement les proportions du mélange acétylant ajouté sont ajustées pour être les mêmes que dans l'acétylation de la benzène-cellulose.

Les réactions d'acétylation sont faites en des temps variables et arrêtées par addition de méthanol. Les produits qui se forment après 10 et 20 minutes de réaction restent visibles dans le milieu réactionnel alors qu'ils deviennent translucides après des temps supérieurs à 20 minutes.

Les esters obtenus sont lavés au méthanol, puis à l'eau distillée, séchés jusqu'à poids constant et dosés comme précédemment par la méthode de GENUNG et MALLATT (55).

Les résultats sont donnés en degré de substitution dans le tableau IX. et représentés (fig.2) (courbe e).

2/ Comparaison avec la benzène-cellulose

A ce tableau nous avons ajouté les résultats déjà obtenus pour la cellulose à inclusion.

Tableau IX

Temps en minutes .	D. S.	
	cellulose imbibée	cellulose à inclusion
10	2,06	0,53
20	2,78	0,73
30	2,95	1,3
40	3	2
50	3	2,5
60	3	2,8
90	3	2,9
120	3	3

Pour la cellulose imbibée de benzène le triacétate est pratiquement obtenu après 30 minutes de réaction, ce qui correspond à peu près au moment où le produit devient translucide dans le bain acétylant. Pour la cellulose à inclusion la réaction déjà beaucoup moins rapide au début, ralentit encore après 60 minutes de réaction et s'achève très lentement.

Malgré ces différences il est à remarquer que la réactivité de la cellulose à inclusion n'est cependant pas très éloignée de celle de la cellulose imbibée, et après 60 minutes de réaction les deux esters obtenus ont des degrés de substitution très voisins. Au début de la réaction pour la cellulose à inclusion, la couche cornée, formée par séchage brutal à la surface de la fibre, s'oppose à la pénétration des réactifs et la réaction commence d'abord lentement à la surface avant que les réactifs n'atteignent des régions rendues plus accessibles par la présence des molécules de benzène incluses

La réaction progresse ensuite lentement car, par séchage, de nombreuses liaisons hydrogène se sont reformées et le réactif doit à la fois rompre ces liaisons et diffuser.

On pourrait interpréter l'existence de ce palier après 60 minutes de réaction, ainsi que l'ont fait certains auteurs, comme un moyen d'évaluation de la portion de substance cellulosique difficilement accessible.

Il n'en est pas de même pour la cellulose imbibée. La présence de benzène dans toute la fibre permet au réactif et au catalyseur une diffusion plus rapide et une attaque plus facile des hydroxyles non liés. Un degré de substitution élevé étant vite obtenu les groupes acétyles favorisent par leur volume un plus grand écartement des chaînes ce qui accélère l'achèvement de la réaction.

Le benzène facilitant ainsi par sa présence dans la cellulose la pénétration de l'anhydride acétique nous avons continué ce travail par l'étude de l'influence du volume moléculaire de l'anhydride estérifiant.

B - Autres estérifications.

1/ réactifs et méthodes de dosage.

- La cellulose utilisée est du linters mercerisé imbibé de benzène.

- Les agents estérifiants seront les anhydrides propionique, butyrique, caproïque, isobutyrique et phtalique.

- L'acide perchlorique à 65 % sera le catalyseur.

- Les mélanges estérifiants auront les mêmes concentrations moléculaires que le mélange acétylant précédent.

- Les réactions d'estérification seront effectuées de la même manière que celles d'acétylation, à température ambiante et sous agitation modérée.

- Les méthodes de dosage employées seront différentes selon les cas : pour les esters à faibles degrés de substitution la méthode sera encore celle de GUNUNG et MALLATT, mais pour ceux à degrés plus élevés la méthode de saponification en solution de MALM, GUNUNG, WILLIAMS et PILE (65) sera nécessaire.

2/ Propionylation et Butyrylation

Les concentrations des mélanges estérifiants sont respectivement les suivantes pour 1 g de cellulose pesée sèche :

$$\left\{ \begin{array}{l} 11,8 \text{ ml d'anhydride propionique} \\ 32,6 \text{ ml de benzène} \\ 30 \text{ mg de ClO}_4\text{H à } 65 \% \end{array} \right.$$

et

$$\left\{ \begin{array}{l} 14,8 \text{ ml d'anhydride butyrique} \\ 32,6 \text{ ml de benzène} \\ 30 \text{ mg ClO}_4\text{H à } 65 \% \end{array} \right.$$

A la différence des acétates insolubles dans le mélange réactionnel les propionates se dissolvent après 10 minutes de réaction et les butyrates après 20 minutes environ.

Pour les produits insolubles la réaction est arrêtée par addition de méthanol. Ils conservent la structure fibreuse de la cellulose et sont dosés par saponification hétérogène (55).

Par contre pour des temps de réaction plus longs les esters se dissolvent et sont séparés du mélange réactionnel par addition d'hexane :

- après 25 et 30 minutes de réaction les précipités sont déjà visqueux mais renferment encore quelques petites fractions fibreuses.

- puis les autres ne sont plus du tout fibreux mais forment des dépôts visqueux, gonflés, qui collent au verre, très difficiles à laver et à sécher. Ils sont lavés par plusieurs dissolutions dans le benzène et réprécipitations par l'hexane. Après ce traitement on obtient finalement des poudres blanches qui sont séchées à poids constant.

Pour ces esters solubles dans le benzène la méthode de saponification hétérogène s'est avérée inutilisable : les poudres blanches ne gonflent pas

dans l'eau et l'éthanol. La saponification n'est que partielle. Aussi avons-nous adopté la méthode de saponification en solution (65).

Pour chaque temps de réaction nous avons fait plusieurs essais et des prises de chaque essai ont été lavées, séchées et dosées séparément de façon à contrôler, par résultats identiques, les opérations de lavage et de saponification.

Les résultats des dosages sont donnés tableau X.

Ces deux estérifications commencent donc, comme l'acétylation, de façon hétérogène.

Nous voulons d'abord faire remarquer, étant donné d'une part la grande vitesse de réaction et d'autre part le début de dissolution des produits, qu'il est assez difficile d'obtenir, au début de la réaction, des résultats tout à fait reproductibles pour des durées égales de réaction : ainsi pour 2 propionates préparés séparément par 10 minutes de réaction nous trouvons 1,02 et 1,18 pour les degrés d'estérifications.

Le tableau X et les courbes correspondantes (fig. 3) permettent de faire les constatations suivantes :

- l'estérification par les 3 anhydrides est totale entre 30 et 40 minutes de réaction.

- au cours des 20 premières minutes l'anhydride acétique réagit beaucoup plus rapidement que l'anhydride propionique et surtout que le butyrique.

- entre 20 et 30 minutes l'anhydride propionique est le plus réactif mais c'est le tributyrat qui semble être obtenu le premier après 30 minutes.

On peut interpréter ces quelques remarques de la manière suivante :

- Il est vraisemblable que le début de la réaction est régi par la diffusion de l'anhydride dans les fibres cellulosiques gonflées de benzène.

L'anhydride acétique dont le volume moléculaire est plus faible diffuse et réagit le plus rapidement, vient ensuite l'anhydride propionique, puis le butyrique.

- la suite de la réaction est réglée par la diffusion en sens inverse de l'acide formé qui, en diluant localement l'anhydride, a tendance à ralentir l'acétylation par suite de l'insolubilité des acétates de cellulose dans le benzène. Par contre la solubilisation des propionates et des butyrates permet à l'estérification de se poursuivre avec une vitesse croissante et les butyrates étant un peu plus solubles le tributyrat est obtenu le premier.

Nous avons voulu voir si cette solubilisation pouvait faciliter la réactivité des anhydrides propionique et butyrique envers la cellulose mercerisée sèche. Les estérifications ont été faites dans les mêmes conditions mais en des temps variant de 1 à 6 heures. La cellulose n'est pas devenue transparente dans le milieu réactionnel. La réaction a été arrêtée par de l'hexane. Les produits de la réaction, identiques d'aspect à la cellulose initiale, ont après dosage des degrés d'estérification nuls : le réactif aurait pu attaquer d'abord la surface de la fibre qui se serait ainsi dissoute peu à peu, permettant à la réaction de se poursuivre.

Ce traitement de la cellulose par échanges de solvants s'étant révélé très bénéfique quant à la réactivité de ces 3 anhydrides nous avons pensé

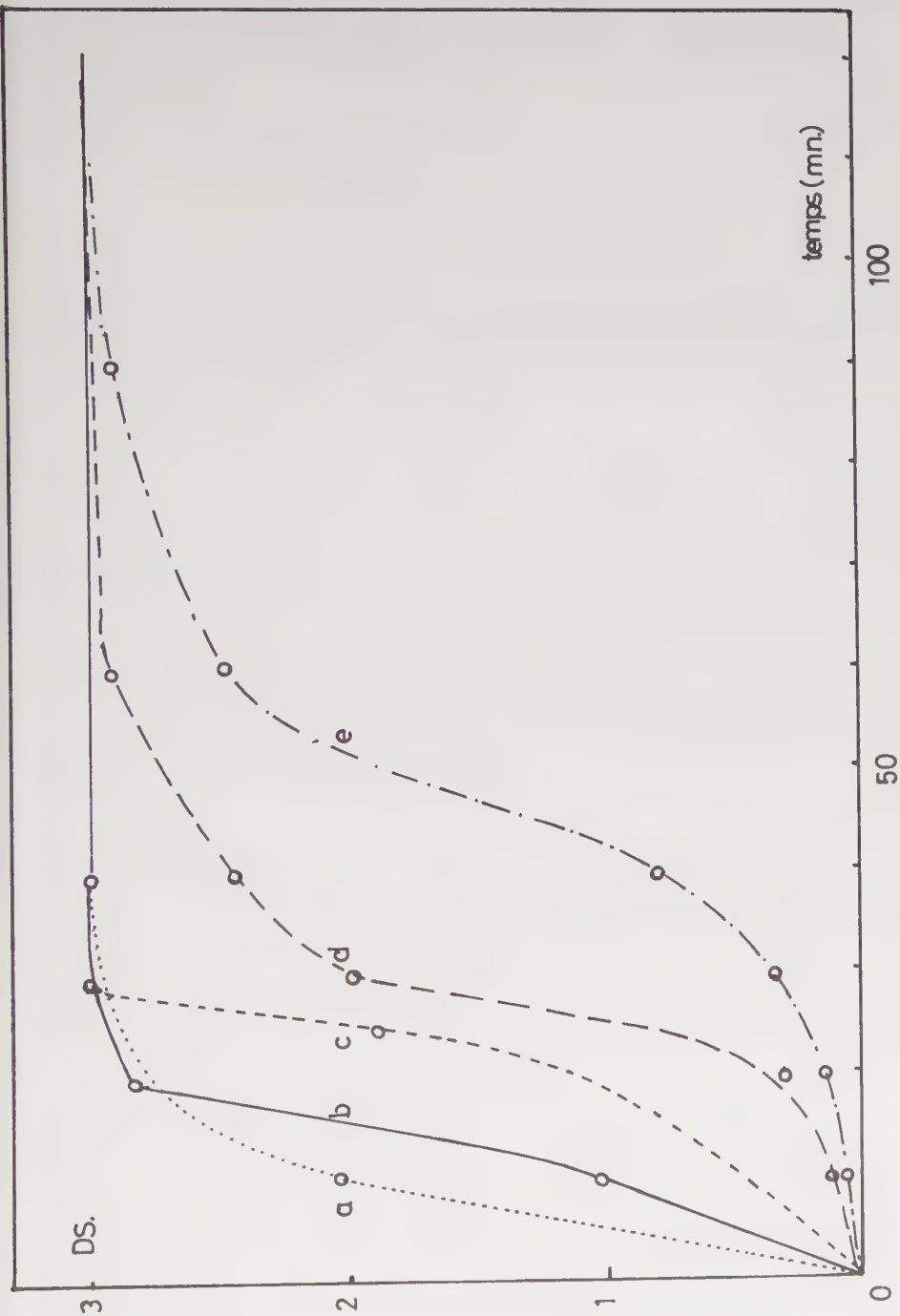


Fig. 3 - Cinétiques d'estérification du linters mercerisé gonflé au benzène
a) acétylation b) propionylation c) butyrylation
d) caproylation e) isobutyrylation

préparer dans les mêmes conditions les esters d'un acide aliphatique supérieur, qui ne s'obtiennent pas industriellement par l'action d'un anhydride.

Nous avons étudié l'estérification par l'anhydride caproïque soluble dans le benzène.

3/ Caproylation

La concentration du mélange estérifiant était la suivante :

$$\left\{ \begin{array}{l} 21,6 \text{ ml d'anhydride caproïque} \\ 32,6 \text{ ml de benzène} \\ 30 \text{ mg de ClO}_4\text{H à } 65 \text{ \%} \end{array} \right.$$

- après 10 minutes de réaction la cellulose est plus divisée, sous forme de petites fibrilles. La réaction est arrêtée par addition de méthanol en quantité telle qu'il y ait 4 fois plus de méthanol que de benzène présent. L'hexane n'est plus employé comme précédemment car il dissout les tricaproates.

- après 20 minutes de réaction la solution est devenue mousseuse et toute la cellulose s'est dissoute. Le précipité, après addition de méthanol, est encore un peu fibreux mais colle déjà au verre. Il n'est en fait que partiellement soluble dans le benzène pur.

- le caproate, obtenu après 30 minutes, se dissout complètement dans le benzène et n'a plus l'aspect fibreux. Ce n'est qu'après de nombreuses précipitations par le méthanol et redissolutions dans le benzène qu'il donne une poudre blanche et non plus un film visqueux.

Pour les caproates aussi il est difficile d'obtenir, pour de courts temps de réaction (10 à 30 minutes) des produits à degrés d'estérification reproductibles. En effet la réaction a lieu en milieu hétérogène et, à cause du volume moléculaire de l'anhydride, elle démarre plus ou moins rapidement. Ce n'est qu'à partir de 40 minutes, quand le produit est soluble, que l'on peut préparer sûrement des caproates de même degré pour des temps de réaction égaux.

Tous les caproates ainsi préparés ont été saponifiés puis dosés. La méthode en solution (65) a donné les meilleurs résultats. Mais cette méthode n'est pas facilement applicable aux caproates qui, obtenus après 10, 20 et 30 minutes de réaction, ont encore un aspect fibreux et sont peu solubles. D'autre part la méthode de saponification hétérogène ne convient guère mieux car ces esters sont déjà visqueux ce qui ne facilite pas la pénétration de l'agent saponifiant. Pour ces caproates l'aspect fibreux et l'insolubilité partielle dans le benzène permettent d'affirmer que leur degré de substitution est inférieur à 2.

Les résultats des dosages sont donnés tableau X et représentés (fig. 3).

- la réaction démarre beaucoup plus lentement que dans les estérifications précédentes.

- le degré de substitution voisin de 2 pour lequel les esters se dissolvent est atteint plus lentement pour les caproates que pour les propionates et les butyrates.

- le tricaproate est obtenu entre 60 et 90 minutes de réaction et non plus vers 30 minutes.

4/ Isobutyrylation

Nous avons entrepris l'étude de cette réaction pour examiner l'influence de l'encombrement stérique de l'anhydride estérifiant en comparant la réactivité de l'anhydride isobutyrique à celle de l'anhydride butyrique.

Les réactions ont été effectuées comme précédemment, les concentrations du mélange estérifiant étant :

$$\left\{ \begin{array}{l} 15,5 \text{ ml d'anhydride isobutyrique} \\ 32,6 \text{ ml de benzène} \\ 30 \text{ mg de ClO}_4\text{H à } 65 \text{ \%} \end{array} \right.$$

- après 20 minutes de réaction la cellulose ne s'est pas dissoute comme dans l'estérification par l'anhydride butyrique. Le produit formé conserve encore l'aspect fibreux et la réaction est arrêtée par addition de méthanol. L'addition d'hexane au filtrat ne donne aucun précipité. Le produit est dosé par le méthode d'EBERSTADT.

- après 40 minutes, le produit un peu plus divisé est encore fibreux.

- il change d'aspect seulement après 60 minutes de réaction ; il se dissout dans le bain réactionnel d'où il est précipité par addition d'hexane. Il est lavé par dissolution dans le benzène et précipitation par l'hexane. Cette opération est longue car l'ester est très visqueux. Il est saponifié par la méthode en solution.

Les résultats des dosages sont donnés tableau X et représentés (fig.3).

- la réaction commence encore plus lentement qu'avec l'anhydride caproïque.

- la solubilité de l'ester n'est atteinte qu'après environ 50 minutes de réaction.

- le trisobutyrate n'est obtenu qu'après 90 minutes de réaction.

Tableau X
Cinétiques d'estérification du linters mercerisé gonflé au benzène.

Temps en minutes	Acétates	Propionates	Butyrates	Isobutyrates	Caproates
10	2,06	1,02-1,18	0,5-0,9	0 -0,05	0 -0,2
20	2,78	2,83	1,07	0,1-0,2	0,2-0,4
25			1,9		
30	2,95	2,98	3	0,3-0,4	2
40	3	3	3	0,8	2,4-2,5
50	-	-	-		
60	-	-	-	2,5	2,9
90	-			2,9	2,95-3
120	-			3	3

Dans la comparaison des cinétiques de ces réactions il faut tenir compte à la fois du facteur encombrement stérique de l'anhydride estérifiant et du facteur dissolution de l'ester formé qui favorise la progression de la réaction.

- l'acétylation est seule à commencer et à finir de façon hétérogène. On ne peut constater l'influence du volume moléculaire des 3 anhydrides acétique, propionique et butyrique que dans les 15 premières minutes de réaction tant que les 3 réactions procèdent de façon hétérogène.

- les caproates de degrés de substitution élevés sont, comme les propionates et les butyrates de mêmes degrés, solubles dans le benzène mais la diffusion de l'anhydride caproïque étant difficile, ces degrés, auxquels la dissolution commence, ne sont atteints que plus lentement. Pour la même raison la réaction se termine au bout d'un temps plus long.

- la réaction d'isobutyrylation met bien en évidence, si on la compare aux réactions de butyrylation et de caproylation, l'influence d'une ramification dans la molécule de l'anhydride.

5/ Brève comparaison de ce prétraitement avec les procédés industriels

Habituellement, dans l'industrie, l'acétylation est effectuée de façon homogène en employant l'acide acétique comme diluant, l'acide sulfurique comme catalyseur, l'anhydride acétique étant toujours l'agent estérifiant. Le triacétate s'obtient après 30 à 40 heures de réaction à 50 - 55° C (66).

Mais le procédé d'acétylation en milieu hétérogène, qui conserve à la cellulose sa structure fibreuse et qui permet d'obtenir un triacétate à bonnes qualités mécaniques, a pris de plus en plus d'importance.

La cellulose n'est pas soumise au procédé d'échanges que nous avons employé mais les fibres sèches sont, entre autre, prétraitées par de l'acide acétique cristallisable et l'acétylation est effectuée dans un non-solvant du triacétate.

Le gonflement par le benzène par échanges de solvants présente l'avantage de conserver à la cellulose son gonflement initial par l'eau alors que tout séchage entraîne une diminution d'accessibilité. Il est de plus favorable aux réactions d'estérification par l'absence d'humidité. Mais des considérations économiques sur le prix élevé du benzène en permettent pas un grand développement de ce procédé dans l'industrie (67).

De même les tripropionates et les tributyrates sont habituellement préparés par prétraitement de la cellulose par l'acide correspondant contenant un peu d'eau ou par l'anhydride mélangé à de l'acide acétique.

Une étude sur l'estérification de la cellulose par les anhydrides acétique, butyrique, propionique et isobutyrique a été faite par MALM et ses collaborateurs (68, 69). La cellulose étant activée à 65° C par trempage dans l'eau distillée puis l'eau déplacée par l'acide correspondant. L'ordre d'obtention des triesters était différent selon que le catalyseur utilisé était l'acide sulfurique ou le chlorure de zinc. Avec le chlorure de zinc les estérifications se terminent dans le même ordre que dans notre cas avec exception pour les triisobutyrrates. Mais les réactions sont beaucoup plus lentes avec ses catalyseurs qu'avec l'acide perchlorique.

Les esters d'acides gras supérieurs, comme les caproates, ne sont pas préparés par la méthode à l'anhydride d'acide, qui ne donne pas de bons résultats, mais par action du chlorure d'acide en présence de pyridine.

L'obtention des mono et diesters est assez facile mais celle des triesters est plus longue et se fait en répétant la même opération sur les diesters (70, 71).

6) Action de l'anhydride phtalique

A la suite de ces résultats avec des anhydrides aliphatiques nous avons voulu voir s'il était possible de faire réagir sur la cellulose gonflée au benzène un anhydride aromatique, l'anhydride phtalique par exemple.

Différents auteurs ont préparé le triphthalate acide de cellulose en faisant réagir l'anhydride phtalique sur la cellulose, ou une hydrocellulose, au sein de la pyridine à 95° C, pendant 24 heures, puis en précipitant le produit de la réaction par du méthanol ou de l'éthanol (72, 73, 74, 75).

Des phtalates de cellulose ont été aussi obtenus en faisant réagir le chlorure de phtalyle à 125° C au sein d'un mélange de nitrobenzène et de pyridine ou de quinoléine (76).

Nous avons essayé cette réaction dans les mêmes conditions de température que pour les autres estérifications. Mais la solubilité de cet anhydride dans le benzène n'étant pas très élevée (1 g dans 40 ml de benzène), il n'était pas possible de respecter les concentrations moléculaires des milieux réactionnels précédents. Dans les estérifications décrites plus haut la quantité d'anhydride utilisée était 5 fois la quantité stoechiométrique.

Pour respecter cette donnée nous avons fait des essais avec un mélange réactionnel dont la composition était, pour 0,2 g de cellulose (pesée sèche).

2,75 g d'anhydride phtalique
111 ml de benzène

Il y a ainsi, par rapport au poids de cellulose, autant d'anhydride que dans les autres estérifications mais à une dilution 17 fois plus grande.

Si l'on respecte la même proportion de catalyseur que précédemment par rapport aux quantités de cellulose et d'anhydride, il en faudra 5 fois moins, soit 6 mg. Si au contraire on veut conserver la même dilution dans le bain réactionnel, un poids environ deux fois plus grand, 60 mg, sera nécessaire. [Ce calcul est fait par rapport aux concentrations utilisées dans les estérifications précédentes.] Nous avons effectué divers essais de 0 à 12 heures en faisant varier la quantité de catalyseur. Les réactions sont arrêtées par addition de méthanol et les produits, insolubles dans le bain réactionnel, ont conservé l'aspect fibreux de la cellulose.

Les produits ont été dosés par la méthode de saponification hétérogène utilisée par MALM et ses collaborateurs (77, 55).

La réaction n'a eu lieu en aucun cas.

C - REACTION AVEC L'IODURE DE METHYL MAGNESIUM

La cellulose gonflée au benzène s'étant montrée très réactive vis à vis des anhydrides aliphatiques étudiés et même de l'anhydride isobutyrique qui présente un encombrement stérique plus important, nous avons repris l'étude de la réaction avec les organo-magnésiens qui n'avait donné aucun résultat avec la cellulose à inclusion de benzène. L'appareil utilisé était le même que précédemment et l'iodure de méthylmagnésium était préparé en solution étherée.

Dans un essai préliminaire nous avons envoyé dans le ballon à réaction, où le magnésien a été préparé, une petite prise de cellulose mercerisée imbibée de benzène. Il y a un léger dégagement gazeux. Pour nous assurer de l'état parfaitement anhydre du benzène de gonflement, nous avons versé quelques gouttes de ce solvant dans le magnésien : il n'y a eu aucune réaction.

Ayant donc constaté un dégagement gazeux lorsque de la cellulose gonflée au benzène est envoyée dans l'iodure de méthyl magnésium nous avons préparé des échantillons de cellulose gonflée mais dont le poids à l'état sec est parfaitement déterminée.

Ces échantillons sont préparés individuellement à partir de prises de cellulose native soigneusement pesées, puis mercerisées, lavées et gonflées par le procédé d'échanges eau-méthanol-benzène. Toutes les opérations d'essorage et de lavage sont faites pour un même échantillon sur un même creuset fritté qui a été initialement pesé propre et sec et qui est ensuite rincé, par filtration, avec du méthanol et de l'eau distillée, puis séché et pesé. L'augmentation en poids du creuset permet ainsi de déterminer, par soustraction au poids initial de la prise correspondante de cellulose native, le poids exact de cellulose mercerisée qui est poussé dans le ballon à réaction.

Dans le tableau XI nous donnons les valeurs, à 0° C et 76 cm Hg, des volumes dégagés par chaque échantillon.

Tableau XI

Poids des échantillons de cellulose	Volume dégagé 0° C, 76 cm Hg	Nombre de fonctions OH/ glucose	Poids d'eau	% d'eau en poids	Nbre de moles eau glucose
0,2348 g	10,3 ml	0,32	0,00834	3,6	0,33
0,457	33,4	0,53	0,0268	6,2	0,56
0,361	22,4	0,45	0,018	5,2	0,47
0,2622	19,56	0,54	0,0366	6,3	0,57

Nous avons calculé le nombre de fonctions OH par groupe glucose qui ont réagi avec le magnésien.

Les résultats que nous obtenons ne sont pas très reproductibles et ne sont jamais supérieurs à un groupe hydroxyle pour deux restes glucose, ce qui est encore inférieur aux résultats de COSTA (56) qui, le seul, trouvait que la cellulose sèche réagissait avec les magnésiens à raison d'une fonction OH par motif glucose.

Nous avons aussi considéré l'hypothèse de certains auteurs selon laquelle l'eau ou le méthanol de gonflement ne serait pas complètement éliminé par le procédé de déplacement et supposé que cette eau, même très liée, pourrait réagir avec le magnésien très avide d'eau.

En effet pour STAMM et HANSEN le remplacement des liquides polaires dans la cellulose par des solvants non polaires ne serait pas complet : la quantité de solvant intermédiaire qui ne serait pas remplacée serait égale au volume d'eau initialement retenue par une première couche monomoléculaire le long des chaînes cellulosiques (43).

Cette hypothèse rejoint celle de MERCHANT (41) pour lequel les structures fibreuses saturées par un hydrocarbure conserveraient, avant séchage, des quantités égales de traces d'eau et d'alcool non éliminées.

HERMANS, dans un examen des diverses investigations sur la densité des fibres de cellulose, retient aussi cette idée (44). Cette eau ou ce méthanol retenu dans la cellulose gonflée serait alors éliminé au cours d'un séchage sévère selon le procédé de migration le long des fonctions OH, énoncé par STAUDINGER (47). Nous avons envisagé cette hypothèse d'une présence d'eau ou de méthanol pour expliquer, peut-être en partie, la réactivité de la cellulose gonflée vis à vis du magnésien, alors que la cellulose à inclusion ne réagit pas avec le magnésien. Dans ce dernier cas il faut sans doute faire intervenir en plus la taille moléculaire du magnésien qui diffuse plus difficilement dans la cellulose séchée que dans celle imprégnée de benzène.

STAMM et HANSEN ont estimé que cette couche d'eau monomoléculaire était égale à la fraction de l'eau, présente dans la cellulose, qui se comporte de façon anormale envers des sels ajoutés ou des substances comme le glycérol et le sucrose (78). A l'aide de déterminations de cette fraction et d'étude de sorption (79), ils ont trouvé que la quantité d'eau ainsi retenue était égale à 6 p. 100. G. CHAMPETIER, en appliquant la méthode SCHREINEMAKERS à des fibres de cellulose placées dans une solution de thiosulfate de sodium, a trouvé que le linters natif et la ramie retiennent 0,45 à 0,55 moles d'eau par $C_6H_{10}O_5$ et les fibres mercerisées 0,95 à 1,2 moles (32).

Ces valeurs sont en accord avec celles retrouvées par HERMANS à l'aide d'une solution de chlorure de sodium (44).

Dans le tableau XV nous donnons le nombre de molécules d'eau retenues par groupe glucose et le pourcentage en poids correspondant, en supposant que ce n'est pas la cellulose qui aurait réagi mais de l'eau non éliminée.

Ce poids est assez voisin de 6 p. 100 mais, pour des fibres mercerisées, le nombre de molécules est bien inférieur aux valeurs de G. CHAMPETIER et HERMANS.

Une étude plus complète serait nécessaire pour préciser les facteurs exacts qui interviennent dans cette réactivité du magnésien vis à vis de la cellulose gonflée au benzène.

Pensant qu'une cellulose gonflée à l'éther serait plus réactive vis à vis du magnésien en solution étherée nous avons préparé une telle cellulose par les déplacements eau-méthanol-éther et l'avons fait réagir, comme précédemment, avec ICH_3Mg .

L'éther de gonflement ne réagissait pas avec le magnésien.

Lorsque les échantillons étaient poussés dans le ballon une très vive effervescence avait lieu et les dégagements gazeux étaient plus importants que pour la cellulose gonflée au benzène.

Les résultats sont réunis dans le tableau XII.

Tableau XII

Poids des échantillons de cellulose	Volume dégagé à 0° C, 75 cm Hg	Nombre de fonctions OH/ glucose	Poids d'eau	% d'eau en poids	Nbre de moles eau, glucose
0,4	45,65	0,82	0,0366	10	0,9
0,4308	51,2	0,89	0,0411	10,6	0,95
0,5179	62,7	0,87	0,0503	10,7	0,97

Nous pouvons les interpréter :

- soit par une réactivité effectivement plus élevée de la cellulose, toute l'eau ayant été déplacée par l'éther.

- soit par une attaque conjuguée des molécules d'eau non éliminées et de quelques fonctions OH, sinon ce serait admettre que l'éther déplace moins l'eau et le méthanol que le benzène.

CHAPITRE VI

CELLULOSE GONFLÉE PAR DIVERS SOLVANTS

Après avoir étudié, dans le cas de la cellulose gonflée au benzène, l'influence de la taille et de la forme de l'anhydride estérifiant, nous avons voulu examiner si l'agent gonflant pouvait avoir aussi, par sa structure moléculaire, un effet sur l'ordre d'obtention des triesters.

A cette fin nous avons gonflé la cellulose par le toluène, le xylène, le nitrobenzène avec le méthanol comme agent intermédiaire et par le cyclohexane en déplaçant l'eau par l'éthanol.

Les mélanges estérifiants avaient les mêmes concentrations moléculaires que précédemment. Les réactions d'acétylation et de caproylation étaient arrêtées par addition de méthanol et les 3 autres par addition d'hexane. Les dosages étaient effectués par les mêmes méthodes de saponification, hétérogène ou homogène selon que l'ester formé avait conservé ou non sa structure fibreuse.

A - GONFLEMENT PAR LE TOLUENE

La quantité de toluène était de 39 ml dans toutes les estérifications et les quantités des différents anhydres étaient comme dans le cas du benzène.

8,9 ml d'anhydre acétique
18,8 ml d'anhydre propionique
14,8 ml d'anhydre butyrique
21,6 ml d'anhydride caproïque
15,5 ml d'anhydride isobutyrique.

Les résultats des cinq estérifications sont donnés tableau XIII.

L'examen des résultats du tableau suivant nous permet de faire les remarques suivantes :

- l'ordre d'achèvement des réactions est le même que pour les celluloses gonflées au benzène mais les triesters sont obtenus plus tôt.

- dès le début les réactions sont beaucoup plus rapides et l'anhydride butyrique, bien que plus volumineux réagit même un peu plus vite que le propionique. Cela est dû, sans doute, à une solubilité un peu plus grande des butyrates dans le toluène et à une diffusion plus rapide de l'anhydride butyrique dans la cellulose gonflée au toluène que dans celle gonflée au benzène.

Tableau XIII

Cinétiques d'estérification du linters mercerisé gonflé au toluène.

Temps en minutes	Acétates	Propionates	Butyrates	Isobutyrate	Caproates
10	2,7	2,3	2,6	0,1	0,27-0,3
20	2,9	3	3	0,4-0,7	0,75-1,2
30	3	3	-	0,9	2,4
40	-	-		2,5	2,6 -2,8
50	-				
60				2,6-3	3
90				3	3
120				3	

B - GONFLEMENT PAR LE XYLENE

Le xylène utilisé était un mélange des 3 isomères à forte proportion de méta-xylène.

L'acétylation dans le xylène se fait de façon hétérogène mais les propionates et les butyrates se dissolvent entre 10 et 20 minutes de réaction, les butyrates étant un peu plus solubles.

Les caproates et les isobutyrate se dissolvent beaucoup plus lentement.

Les résultats sont réunis tableau XIV.

Tableau XIV

Degrés de substitution					
Temps en minutes	Acétates	Propionates	Butyrates	Isobutyrate	Caproates
10	2,4	1,6	1,2	0,1-0,2	0,3
20	2,7	2,6	2,5	0,45	0,6
30	2,8-2,9	2,9-2,95	3	0,7-0,9	0,9-1,2
40	3	3	3	1,2	1,5
60	3	3	-	2	2,3
90	-	-		2,5	2,7
120				2,8	3

Nous voyons :

- que l'anhydride acétique, de taille moléculaire moins importante, commence à réagir le premier.

- l'anhydride propionique diffuse au début plus vite que l'anhydride butyrique mais les triesters sont obtenus un peu avant les tripropionates car ils sont plus solubles.

- les anhydrides caproïque et isobutyrique réagissent beaucoup plus difficilement et les triesters s'obtiennent très lentement.

C - CONFLEMENT PAR LE NITROBENZENE

- Les propionates et les butyrates se dissolvent très rapidement dans le milieu réactionnel. Ils sont précipités par addition d'hexane.

- Les caproates et les isobutyrate sont dissous plus tôt que dans le xylène.

- Les résultats sont donnés Tableau XV

Tableau XV

Degrés de substitution					
Temps en minutes	Acétates	Propionates	Butyrates	Isobutyrate	Caproates
10	1,9	2	2,4	0,45	0,2
20	2,7-2,8	3	3	0,5	0,8
30	2,9	3	3	0,7	2,3
40	3	-	-	2,2	2,7
60	3			2,8	3
90	-			3	3
120				3	-

Les cinétiques d'estérification sont très voisines de celles obtenues avec la cellulose gonflée au toluène, avec une exception pour l'acétylation qui démarre un peu moins rapidement que la propionylation et la butyrylation.

D - GONFLEMENT PAR LE CYCLOHEXANE

Avant de réaliser sur cette cellulose gonflée par les déplacements eau-éthanol-cyclohexane les mêmes estérifications que précédemment nous avons voulu étudier, comme nous l'avons déjà fait pour les celluloses à inclusion, si l'emploi de l'éthanol comme solvant intermédiaire a une influence néfaste sur la réactivité de la cellulose. Nous avons comparé, à l'aide de l'acétylation, les réactivités des celluloses gonflées au benzène avec le méthanol et l'éthanol comme intermédiaires.

Les résultats sont donnés tableau XVI.

Tableau XVI

Degrés de substitution		
Temps en minutes	eau-MeOH benzène	eau-EtOH benzène
10	2,06	1,4
20	2,78	2,4
30	2,95	2,9
40	3	3
60	-	-
90	-	-
120		

Dans les premiers temps de réaction, les différences de réactivité sont assez grandes. On peut, peut-être, les expliquer par la présence d'une plus grande quantité d'eau non éliminée par l'éthanol et qui serait défavorable à l'estérification.

On peut donc penser que tous les résultats trouvés avec la cellulose gonflée au cyclohexane seraient, au début des réactions, un peu plus élevés si le déplacement de l'eau avait pu être fait par du méthanol.

Nous avons ensuite estérifié la cellulose imbibée de cyclohexane par les cinq anhydrides précédents. Les réactions se font toutes de façon hétérogène sauf celle de caproylation.

Les réactions sont arrêtées par addition de méthanol.

Les résultats de dosages sont réunis dans le tableau XVII

Tableau XVII

Degrés de substitution					
Temps en minutes	Acétates	Propionates	Butyrates	Isobutyrate	Caproates
10	3	2,6	1,4	0,2	0,4
20	3	2,9	2,2	0,4-0,5	1,4
30	3	3	2,95	0,8	2,7
40			3	1-1,1	3
60				1,1-1,5	3
90				1,9	
120				2,3	

- Pour les réactions hétérogènes, les estérifications se font dans l'ordre des volumes moléculaires des anhydrides.

- La réaction de caproylation commence d'abord lentement, puis la dissolution ayant lieu, elle s'accélère et le tricaproate est obtenu un peu avant le tributyraté.

CHAPITRE VII

ROLE DES FACTEURS STÉRIQUES DANS LA RÉACTIVITÉ DE LA CELLULOSE

A - INFLUENCE DES VOLUMES MOLECULAIRES DES REACTIFS

Les différentes estérifications effectuées, au sein d'un solvant donné, sur la cellulose gonflée par ce même solvant, ont mis en évidence l'influence du volume moléculaire de l'anhydride estérifiant sur sa réactivité. Cette influence se manifeste :

- d'une part, dans les premiers temps des réactions alors qu'elle sont encore hétérogènes. La diffusion du réactif dans la cellulose non dissoute dépend essentiellement du volume et de la forme de sa molécule. C'est ainsi que la réaction d'acétylation commence la première dans la plupart des solvants étudiés. Elle est suivie de très près par celles de propionylation et de butyrylation car les esters formés dans ces deux cas sont solubles dans presque tous les solvants considérés alors que les acétates ne le sont pas. A cause de cette dissolution qui facilite la réaction, le facteur stérique n'est plus alors prépondérant. Il l'est par contre de façon très nette dans le cyclohexane où les propionates et les butyrates ne sont pas solubles.

- d'autre part, dans la difficulté à se terminer, même quand il y a dissolution, des estérifications effectuées avec des réactifs volumineux comme les anhydrides caproïque et isobutyrique.

Après avoir attaqué les zones assez accessibles, l'anhydride commence à diffuser dans les zones qui le sont moins et cela d'autant plus difficilement qu'il a un volume moléculaire plus grand.

Ainsi lorsque la réaction d'isobutyrylation est effectuée de façon entièrement hétérogène, comme c'est le cas dans le cyclohexane, elle est alors très longue à s'achever.

B - INFLUENCE DES VOLUMES MOLECULAIRES DES AGENTS GONFLANTS.

Afin de mettre mieux en évidence cette influence nous avons représenté figures 4, 5, 6, 7 et 8, chaque estérification de la cellulose gonflée par les divers solvants.

Fig.4 : L'acétylation a lieu de façon hétérogène dans les divers solvants. Comme aucune dissolution n'intervient pour modifier l'allure de la cinétique le facteur volume de l'agent gonflant est prédominant. En principe la réaction débute et se termine d'autant plus vite que le solvant est plus volu-

mineux. Pourtant le nitrobenzène n'augmente pas la réactivité par rapport au benzène et il semble que le xylène, à partir d'un certain degré de substitution ne facilite plus la réaction. On pourrait attribuer ce fait à l'encombrement stérique des groupes $-CH_3$ en ortho et méta du xylène lesquels gênent la diffusion du solvant, donc de l'anhydride.

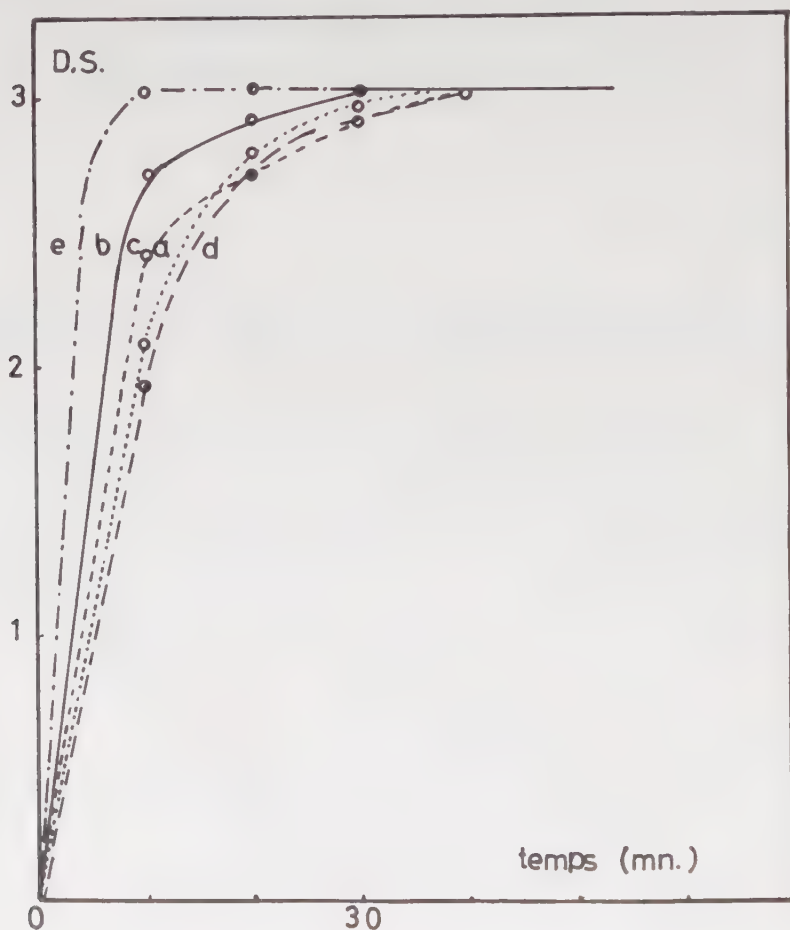


Fig.4 - Acétylation dans divers solvants de la cellulose mercerisée gonflée par ces mêmes solvants :

- | | | |
|------------------------|-----------------------|------------------|
| a) par le benzène | b) par le toluène | c) par le xylène |
| d) par le nitrobenzène | e) par le cyclohexane | |

Fig.5 : entre 10 et 20 minutes de réaction, la propionylation devient homogène sauf dans le cyclohexane où elle reste hétérogène. Dans les 10 premières minutes le volume de l'agent gonflant impose la vitesse de réaction, avec une exception pour le xylène.

Puis la dissolution a lieu. La réaction se termine très vite dans le toluène, le nitrobenzène, un peu plus lentement dans le cyclohexane car elle est hétérogène. Elle s'achève encore en dernier dans le xylène.

Fig.6 : Les courbes sont plus séparées que dans les deux réactions précédentes.

La butyrylation commence lentement dans le benzène, et même dans le cyclohexane où elle n'est pas accélérée par la dissolution qui a lieu dans les autres solvants. Le toluène et le nitrobenzène, plus volumineux que le benzène, favorisent la réaction alors que dans le xylène elle se fait plus lentement, sans doute pour la raison donnée plus haut.

Fig.7 : La réaction de caproylation s'effectue de façon homogène dans tous les solvants à partir d'un certain degré de substitution. Ce degré est atteint d'autant plus rapidement que le réactif diffuse plus vite.

La réaction commence et s'achève dans l'ordre correspondant aux volumes moléculaires du cyclohexane, du toluène, du nitrobenzène, et du benzène.

Au début elle est aussi rapide dans le xylène que dans le toluène puis elle devient beaucoup plus lente.

Fig.8 : L'isobutyrylation est homogène, dans tous les solvants, à partir d'un certain degré de substitution sauf dans le cyclohexane.

Elle s'effectue, dans les divers solvants, dans le même ordre que la caproylation, avec une exception pour le cyclohexane dans lequel elle est très lente car hétérogène.

C - EXEMEN, PAR DIFFRACTION DE RAYONS X, D'ECHANTILLONS DE CELLULOSE MERCERISEE GONFLEE PAR DIVERS SOLVANTS.

Alors qu'il est généralement admis que le gonflement, dans l'eau, de la cellulose native est extraréticulaire et que les clichés de diffraction des rayons X ne sont pas modifiés (23, 24, 25), il n'en est pas de même pour la cellulose mercerisée.

A la suite des travaux de SAKURADA et HUTINO (34), HERMANS et WEIDINGER (27) ont confirmé qu'en mouillant une fibre de cellulose II parfaitement sèche, le réseau est un peu élargi. Ces auteurs ont montré, par des déterminations précises, que la distance des plans 101 passe graduellement de 7,33 Å à 7,73 Å selon la teneur en eau de la fibre, alors que les distances des plans 101 et 002 ne varient pas et restent respectivement égales à 4,45 et 4,01 Å (44).

Etant donnée la grande réactivité, envers les anhydrides estérifiants, des celluloses gonflées par les solvants non polaires, nous avons pensé à examiner les clichés de diffraction des rayons X obtenus avec ces celluloses et voir s'ils étaient différents de celui de la cellulose II gonflée à l'eau.

Des petits échantillons de celluloses imbibées étaient mis avec de la poudre d'aluminium, dans une petite chambre métallique munie de deux fenêtres en mica et fermée hermétiquement.

Du fait de la diffusion des rayons X par le liquide qui imprègne la cellulose, les clichés, ne sont pas très nets.

Les distances des plans 101, 101, et 002, calculées à partir des diamètres des raies correspondantes mesurés sur les clichés, sont donnés tableau XVIII.

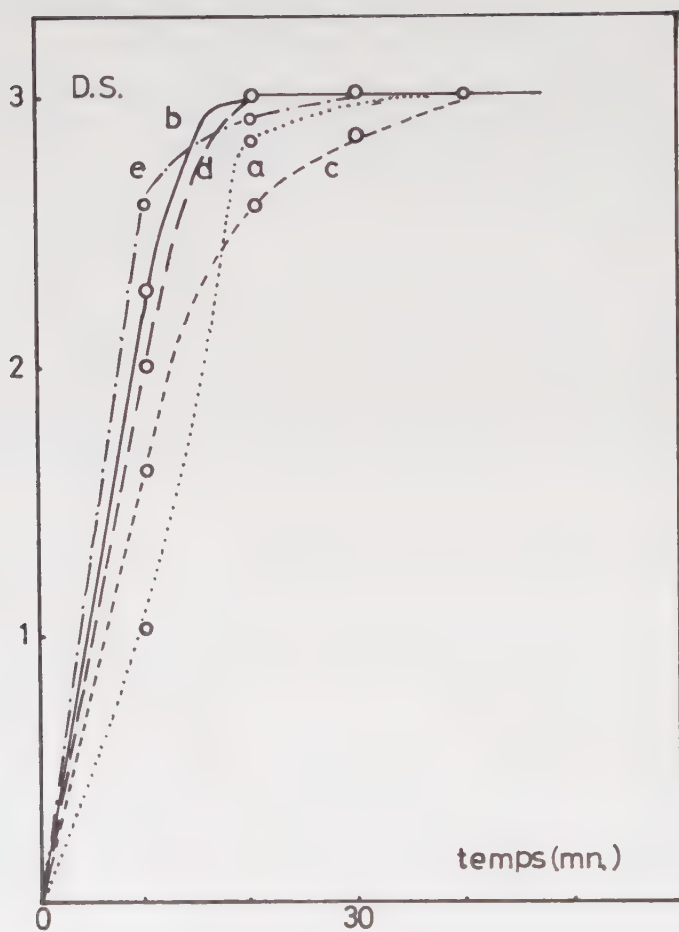


Fig. 5 - Cinétique de propionylation du linters mercerisé gonflé par :
a) le benzène d) le nitrobenzène
b) le toluène e) le cyclohexane
c) le xylène

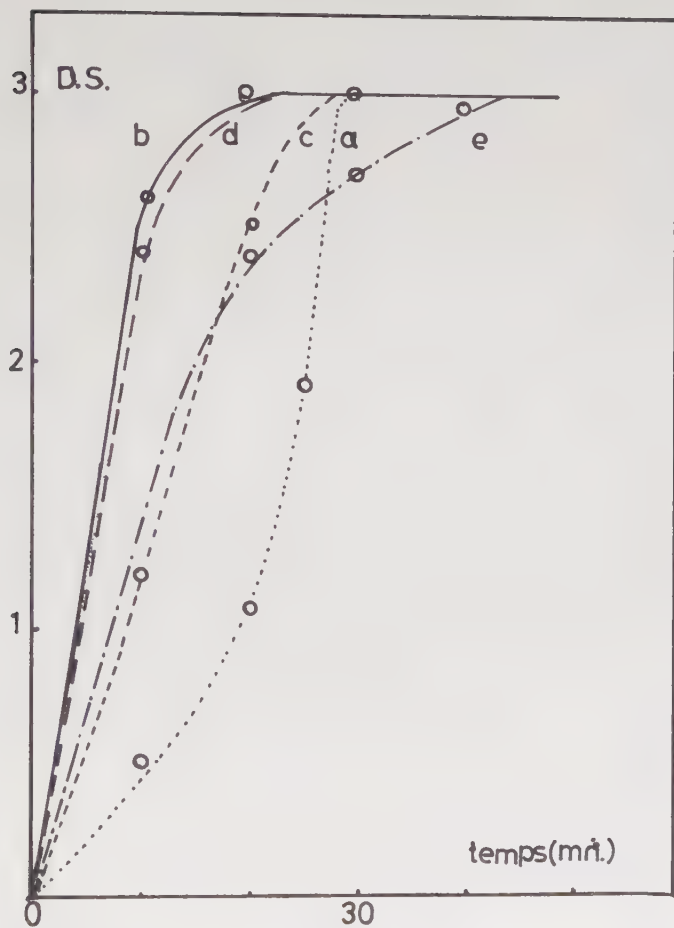


Fig. 6 - Cinétique de butyrylation du linters mercerisé gonflé par :

a) le benzène	d) le nitrobenzène
b) le toluène	e) le cyclohexane
c) le xylène	

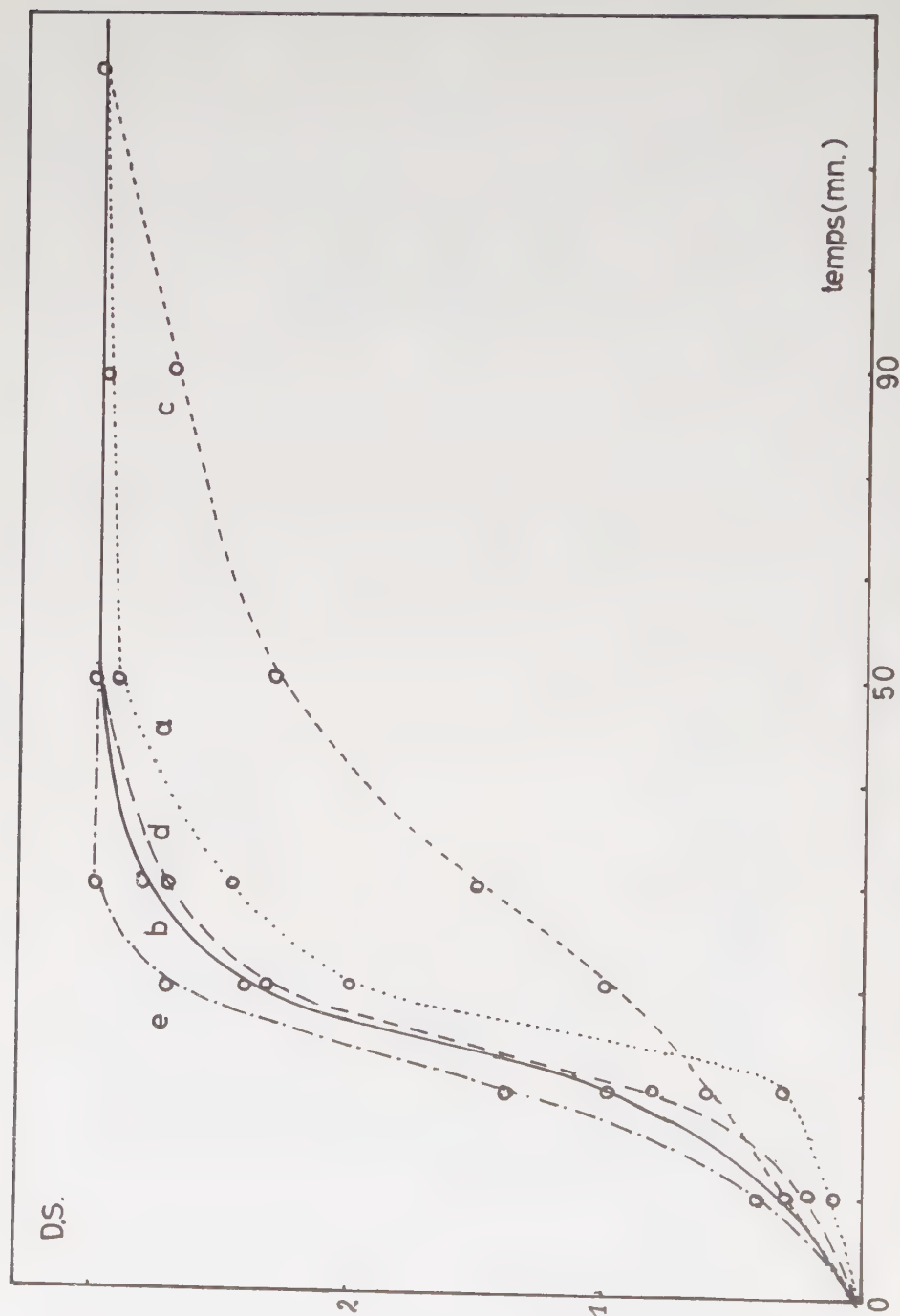


Fig. 7 - Cinétique de caproylation du linters mercerisé gonflé par :

- a) le benzène d) le nitrobenzène
- b) le toluène e) le cyclohexane
- c) le xylène

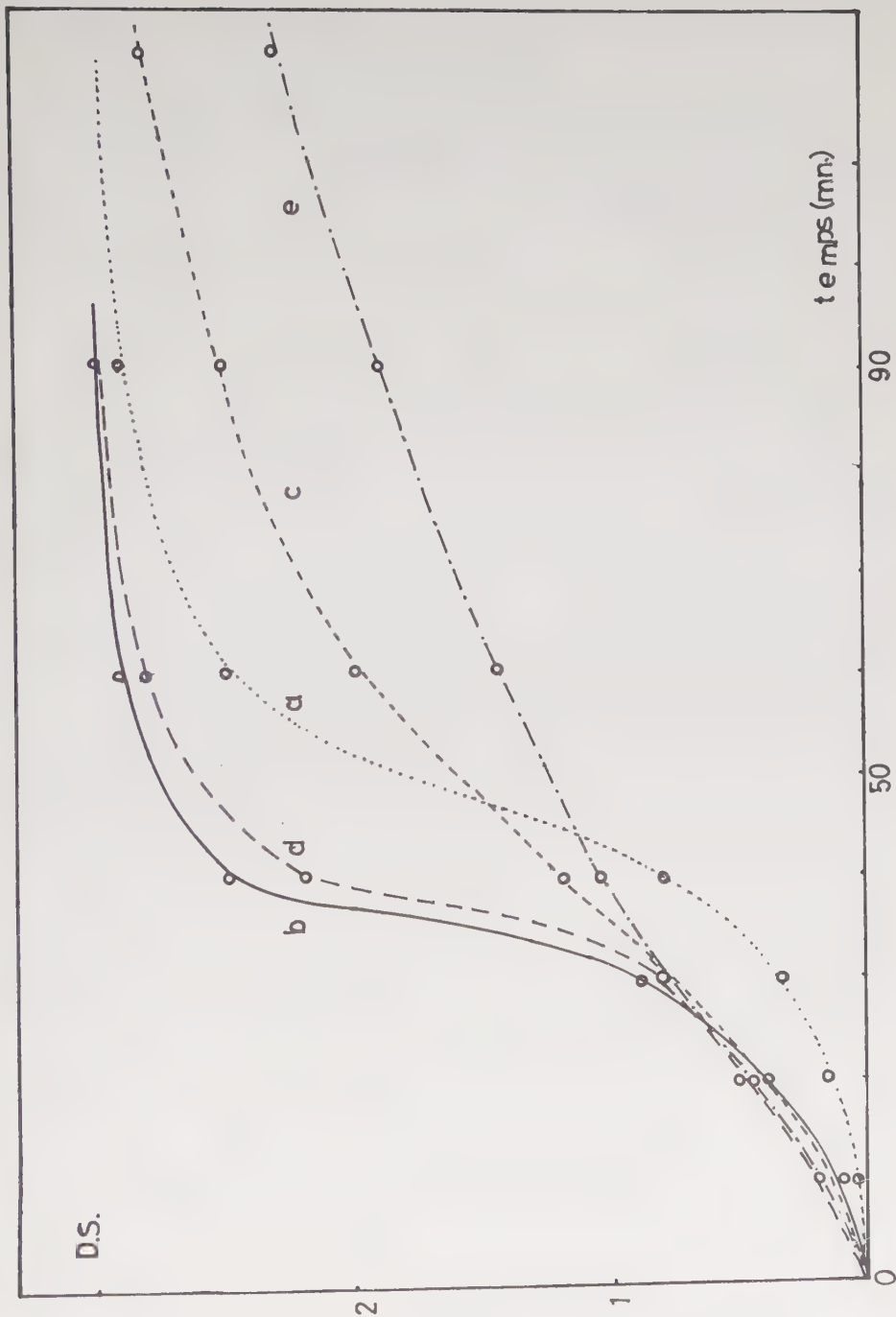


Fig. 8 - Cinétique d'isobutyrylation du linters mercerisé gonflé par :

- a) le benzène d) le nitrobenzène
- b) le toluène e) le cyclohexane
- c) le xylène

TABLEAU XVIII

Echantillons	d_{101} en Å	$d_{10\bar{1}}$ en Å	d_{002} en Å
cellulose sèche	7,26	4,43	4,009
cellulose gonflée par :			
eau	7,5	4,45	4,001
méthanol	7,52	4,52	4,03
benzène	7,52	4,56	4,09
toluène	7,51	4,56	4,1
p-xylène	7,54	4,56	4,09
0-xylène	7,51	4,41	3,98
m-xylène	7,52	4,51	4,05
cyclohexane	7,52	4,56	4,02
tétrahydrofurane	-	4,42	4,02
dioxanne	-	4,43	-
nitrobenzène	-	4,56	4,09

Nous remarquons que pour les plans $10\bar{1}$ et 002 les distances réticulaires sont pratiquement identiques pour le cellulose sèche et la cellulose gonflée à l'eau tandis que pour les plans 101 il y a une différence de 0,25 Å.

Cette valeur, bien qu'inférieure à celle de 0,4 Å donnée par HERMANS, est en accord avec l'existence d'un gonflement intraréticulaire de la cellulose II par l'eau.

Cette augmentation de la distance des plans 101 se conserve après élimination de l'eau par le méthanol, puis déplacement de ce dernier par un solvant non polaire. Toutefois elle garde la même valeur quelle que soit la taille moléculaire du solvant introduit. Ces solvants sont donc capables de maintenir le gonflement, même intraréticulaire, réalisé par l'eau, mais ne provoquent aucun écartement supplémentaire des plans 101.

CHAPITRE VIII

EXISTENCE DES FONCTIONS HYDROXYLES LIBRES

Comme nous l'avons rappelé dans la partie bibliographique et dans les conclusions sur les celluloses à inclusion, la cellulose ne peut retenir, après séchage, les molécules de solvants polaires capables de migrer le long des fonctions hydroxyles. STAUDINGER a expliqué le phénomène d'inclusion des solvants non polaires par leur inaptitude à se lier avec la cellulose, donc de diffuser facilement au cours du séchage, et a attribué la réactivité de ces celluloses à inclusion à la présence de fonctions hydroxyles libres.

Si cette existence de fonctions alcool n'a pu être mise en évidence dans la cellulose à inclusion, une étude d'absorption infra-rouge de cellulose gonflée par les échanges eau-acétone-tétrachlorure de carbone a révélé, par l'apparition d'une bande à $2,74 \mu$, la présence de quelques pour cent de fonctions hydroxyles libérées de leurs associations (7). Ces résultats sont en accord avec ceux de CHEDIN et TRIBOT (80).

La grande réactivité des celluloses gonflées que nous avons étudiées, s'expliquerait donc, outre par une pénétration facile du réactif entre les chaînes du polymère, par l'existence de quelques groupes OH libres donc actifs.

Le rôle des liaisons hydrogène formées entre l'agent gonflant et la cellulose a été examiné sur des échantillons gonflés au tétrahydrofurane et à la formamide par les échanges eau-méthanol.

Les celluloses imbibées de ces 2 solvants n'ont pas, au sein de leur liquide de gonflement, l'aspect translucide qu'elles avaient avec les solvants précédents.

Nous les avons acétylées. Après dosage par la méthode de saponification hétérogène, nous avons constaté que la réactivité de ces celluloses envers le mélange acétylant était nulle. Nous attribuons cette inactivité à la formation de liaisons hydrogène entre les fonctions hydroxyles de la cellulose et les atomes d'oxygène des molécules des solvants : les fonctions basiques des solvants réalisent alors un "blocage" des sites réactifs du polymère.

CHAPITRE IX

RÉACTIVITÉ DE LA CELLULOSE NATIVE GONFLÉE AU BENZÈNE

Alors que toute l'étude précédente a été faite sur du linters mercerisé parce qu'il s'était révélé, après inclusion, plus actif que le linters natif, il nous a paru intéressant de savoir si cette différence de réactivité subsistait après les traitements de gonflement.

Du linters natif gonflé au benzène anhydre par les échanges habituels eau-méthanol-benzène a donc été préparé. Il a été acétylé, dans les conditions précédentes, en des temps différents, et dosé par la méthode d'EBERSTADT.

Les résultats sont donnés dans le tableau XIX.

Nous y avons joint ceux concernant le linters mercerisé gonflé.

L'examen de ces résultats nous montre que, contrairement au cas de l'inclusion, il n'y a pratiquement pas de différence de réactivité entre les 2 variétés gonflées de cellulose vis à vis du mélange acétylant.

Cette grande augmentation de réactivité du linters natif gonflé par rapport au linters natif à inclusion pourrait s'expliquer par la raison que nous avons déjà donnée de la faible rétention de benzène, après séchage, dans la cellulose native, à savoir l'existence de pores naturels. Ce système de pores ou capillaires existant dans les fibres naturelles serait un système continu en communication ouverte avec l'extérieur (44). Ces capillaires seraient accessibles aux liquides gonflants dont ils se rempliraient et pour cette raison la cellulose native gonflée est aussi réactive que la mercerisée gonflée.

Degrés de substitution		
Temps en minutes	linters natif	linters mercerisé
10	2,06	2,06
20	2,78	2,8
30	2,95	2,88
40	3	2,95
60		3
90		-

Par contre, par un séchage sévère, le benzène s'échappe plus facilement du linters natif grâce à l'existence de ces pores naturels, alors qu'il reste emprisonné dans le linters mercerisé parce qu'aucun capillaire ne facilite sa diffusion.

CHAPITRE X

DISCUSSION

Après avoir étudié en détail, dans la chapitre VII, l'influence des volumes moléculaires des réactifs et des agents gonflants sur la réactivité de la cellulose gonflée, et supposé, avec d'autres auteurs (47, 7, 80), la présence, dans cette cellulose, de quelques groupes OH libres ou du moins peu liés, nous allons reprendre dans ce dernier chapitre certains des points déjà développés pour la cellulose à inclusion et les discuter dans le cas d'une quantité maximum de solvant retenu.

A - INTRODUCTION DES SOLVANTS NON POLAIRES.

Bien que nous ayons toujours employé indistinctement les termes de gonflement et de pénétration il importe de remarquer qu'il serait plus exact, dans le cas des solvants non polaires, de parler seulement de pénétration. En effet ces solvants ne sont introduits dans la cellulose qu'après gonflement de celle-ci par l'eau.

1/ Comme pour la pénétration des celluloses à inclusion il est nécessaire d'employer, pour l'obtention de ces celluloses gonflées, des solvants anhydres. Une élimination soigneuse de l'eau est favorable à l'équilibre des réactions d'estérification, bien que ces celluloses imbibées soient moins sensibles que les celluloses à inclusion aux dernières traces d'eau puisqu'elles ne sont pas soumises au traitement de séchage.

2/ Ces celluloses imbibées, étant ainsi utilisées dans les réactions, renferment, par rapport aux celluloses à inclusion, une quantité maximum de liquide et surtout n'ont pas subi l'opération de séchage. Ce traitement, lorsqu'il est brutal, est en effet responsable, en grande partie, du phénomène d'inclusion, par formation, à la surface des fibres, d'une couche cornée. L'existence de cette couche explique, pendant les 50 premières minutes de la réaction d'acétylation, le retard à réagir de la cellulose à inclusion (fig. 2). Par contre dans le cas des celluloses imbibées, la pénétration initiale du réactif n'est pas gênée, puis sa diffusion est facilitée par la présence d'une plus grande quantité de solvant entre les chaînes cellulosiques.

3/ Pour la cellulose imbibée de benzène par les échanges eau-méthanol-benzène et eau-éthanol-benzène, nous avons constaté, comme dans le cas de la cellulose à inclusion, l'influence de la nature du solvant intermédiaire sur la réactivité de la cellulose : les échantillons obtenus, par emploi de l'éthanol, sont moins réactifs. Nous pensons encore que l'éthanol, plus volumineux et moins avide d'eau que le méthanol, a moins pénétré entre les fibres du polymère, réalisant ainsi une moindre élimination de l'eau.

4/ Alors que nous avons remarqué, après inclusion, une différence de réactivité entre les linters mercerisé et natif, le linters natif étant moins réactif (fig. 1) nous n'avons pas constaté ce phénomène pour ces mêmes linters gonflés : ils ont alors pratiquement la même réactivité vis à vis du mélange acétylant. Cette différence de comportement du linters natif s'expliquerait par sa structure plus ouverte. La présence de pores naturels ne favorise pas, ainsi que nous l'avons déjà dit, l'inclusion de solvant, tandis qu'elle ne peut qu'en faciliter son introduction, donc celle du réactif.

B - ROLE DU SOLVANT NON POLAIRE INTRODUIT

Il est logique de penser que la présence, dans la cellulose, d'une grande quantité de solvant, ne fait qu'accroître les effets déjà attribués, dans le cas de la cellulose à inclusion, au faible taux de benzène retenu, à moins que les différences de réactivité entre la cellulose gonflée et la cellulose à inclusion ne soient dues qu'à l'existence, chez cette dernière, d'une couche cornée.

1/ Le solvant présent dans la cellulose imbibée maintiendrait, du moins en majeure partie, le gonflement initial réalisé par l'eau. Il a toujours été assez difficile, lorsqu'un échantillon de cellulose était gonflé en vue de la pénétration d'esters, de déterminer son degré de gonflement.

En se basant sur l'hypothèse que l'agent gonflant peut être remplacé par un liquide non polaire, le benzène par exemple, sans qu'il y ait un changement du volume gonflé, RICHTER et ses collaborateurs (81) déterminaient, par mesure de la quantité de benzène retenu, le degré de gonflement de la cellulose dans divers agents gonflants. De même des mesures de la surface spécifique de la cellulose mouillée ont été faites en supposant que les échanges de solvants et le remplacement du dernier solvant par de l'azote stabilisaient la cellulose dans son état de plus grande accessibilité (82, 51). Cependant ces auteurs (52) signalaient que quelque resserrement de la cellulose dilatée a sans doute lieu au cours de ce traitement et que les surfaces obtenues ne sont pas celles de la cellulose complètement gonflée.

Comme une étude très précise de la structure de la cellulose gonflée à l'eau, par diffraction des rayons X, présente de grandes difficultés, OBERLIN (38) a admis que la cellulose à inclusion gardait, de façon approximative, le gonflement correspondant à l'état mouillé. Cette conservation était attestée par la persistance de l'effet LEGRAND (25), c'est à dire du renforcement de l'interférence (002) de la cellulose, et du dédoublement plus marqué des interférences (101) et (10 $\bar{1}$). Ce travail a été fait avec de la cellulose native qui n'a pas subi de gonflement intracristallin.

Ces deux dernières études (51, 38) faites sur la cellulose à inclusion ou dont le dernier solvant a été remplacé par de l'azote, conduisent donc à penser que la cellulose imbibée conserve, à fortiori, tout ou une grande partie du gonflement initial dû à l'eau.

Le solvant non polaire, présent dans la cellulose, maintient donc ouverte, comme le fait l'eau, la structure du polymère et présente l'avantage, par rapport à l'eau, de ne pas se lier aux groupes hydroxyles.

Il facilite ainsi la pénétration du réactif entre les chaînes cellulosiques, et ne gêne pas l'attaque, comme le ferait un agent polaire, des fonctions alcool.

On peut aussi supposer que plus l'encombrement moléculaire du solvant est grand, plus il gêne le rapprochement des groupes OH des chaînes voisines, donc empêche la formation entre eux de liaisons hydrogène ou du moins évite qu'elles ne soient trop intenses.

2/ Dans la discussion relative à la cellulose à inclusion nous avons émis l'hypothèse, à la suite des travaux de KOURIS (16), que l'inclusion provoquerait une diminution du taux de cristallinité : par sa présence pendant le séchage, le benzène empêcherait les chaînes de la cellulose de s'aligner de façon ordonnée, alors que l'eau aurait un effet contraire. L'auteur a en effet montré que le taux de cristallinité augmente au cours d'un cycle de séchages et de mouillages par l'eau et qu'une cellulose, dont la cristallinité a été détruite mécaniquement, recristallise partiellement par immersion dans l'eau.

Le benzène empêcherait donc un tel réarrangement. Ceci est en accord avec l'expérience suivante d'OBERLIN : une cellulose fibreuse est soumise à l'action d'une lessive de soude très concentrée et subit un gonflement intracristallin ; l'eau et la soude sont éliminées par lavage au méthanol anhydre et ce dernier est ensuite remplacé par du benzène. Après élimination du benzène "l'aérogel" formé est examiné aux rayons X. Le diagramme obtenu est celui de fibres amorphes. Par immersion dans l'eau il se produit une cristallisation de la substance.

Cette expérience conduit donc à penser que l'inclusion conserve l'état de désorganisation plus ou moins important créée, dans la cellulose, par un gonflement même intraréticulaire.

Elle expliquerait donc, en partie, les différences de réactivité entre les celluloses native et mercerisée à inclusion alors que ces mêmes celluloses, gonflées à l'eau puis séchées, présentent une même inactivité.

Parce que les clichés de diffraction des rayons X ne sont pas très nets, à cause de la diffusion par les liquides, aucune étude photométrique n'a été faite pour déterminer directement le taux de cristallinité de la cellulose imbibée de solvant.

Si l'eau permet, par gonflement, la recristallisation partielle de la cellulose sèche, il n'est pas possible d'affirmer que le remplacement de l'eau par un solvant maintient cette réorganisation. Le cliché de fibres amorphes obtenu, pour la cellulose traitée par de la soude très concentrée puis incluse au benzène, suggère plutôt que c'est la désorganisation de la structure cristalline, réalisée par la soude, qui serait conservée.

Cette hypothèse du maintien, par le solvant non polaire du taux de substance amorphe créée par le gonflement initial, est en accord avec l'idée généralement admise que les zones amorphes de la cellulose sont plus accessibles aux réactifs et que la réactivité du polymère est donc fonction du taux de substance amorphe.

Nos mesures des distances réticulaires des plans 101, $10\bar{1}$ et 002, dans le cas de la cellulose mercerisée nous ont montré que le solvant non polaire ne modifie pas les valeurs de ces distances obtenues avec l'eau. MARK (83) attribue le petit changement de l'interférence (101) trouvé par HERMANS (24) pour la cellulose mercerisée, non pas une pénétration de l'eau dans le réseau cristallin, mais à une diffraction des rayons X par les régions de transition entre les domaines amorphes et les domaines cristallins.

Ces zones de transition auraient un degré d'ordre encore suffisamment faible pour gonfler dans l'eau mais déjà assez élevé pour diffracter les rayons X de façon cohérente.

Le solvant non polaire serait donc introduit à la suite de l'eau, par l'intermédiaire du méthanol, dans les zones amorphes et de transition créées en plus ou moins grande proportion par le gonflement initial.

Il maintiendrait ainsi l'accessibilité des zones amorphes, libèrerait une fraction des groupes OH ou du moins diminuerait l'intensité de certaines liaisons hydrogène, permettrait la diffusion du réactif jusqu'à ces sites réactionnels et favoriserait, par sa présence dans les zones de transition, l'attaque plus ou moins rapide des domaines cristallins, cette dernière étape de la réaction dépendant aussi de la taille moléculaire du réactif.

Seules des considérations économiques (67) empêchent la généralisation de ce prétraitement dans les réactions de la cellulose, du moins dans celles d'estérification.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) W.N. HAWORTH - Nature (Londres), (1932), 129 , 365. Ber. , (1932)65,58.
- (2) K.H. MEYER et L. MISCH - Helv. Chim. Acta (1937), 20 , 234.
- (3) J.W. ELLIS et J. BATH - J.A.C.C. (1940), 62 , 2859.
- (4) V.N. NIKITINE - J. chim. Phys. Acad. Sci. U.R.S.S. (Juillet 1949) 23 , 775.
- (5) J.W. ROWEN et E.K. PLYLER - J. Res NBS (1950), 44 , 313.
- (6) L. BROWN, P. HOLLIDAY et J.F. TROTTER - J. chim. Soc.(1951)p 1532.
- (7) P. BARCHEWITZ, L. HENRY et J. CHEDIN - J. chim.,Phys.(1951),48,590.
- (8) H.J. MARRINAN et J. MANN - J. Appl. chem.. (1954), 4 , 204.
- (9) F. BRENNER, V. FRILETTE et H. MARK, - J.A.C.S. (1948), 70, 877.
C. CONRAD et A. SCROGGIE, I/EC (1945), 37 , 592.
R. NICKERSON, - I/EC (1942), 34 , 1480.
- (10) P.H. HERMANS et A. WEIDINGER - J. Appl. Phys, (1948), 19, 491.
- (11) J.M. GOPPEL et J.J. ARLMAN - Appl. Sci. Research, (1947), A,1, 3.
- (12) O. ANT-WUORINEN - Paperi ja Puu (1955), 37, 335.
- (13) M. KOURIS, H. RUCK - and S.G. MASON - Can.J. chem.(1958). 36, 931.
- (14) W.L. BALLS - Studies of quality in cotton, Macmillan, Londres 1928.
- (15) G. CHAMPETIER - Dérivés cellulosiques, Dunod, Paris, 1954.
- (16) J.R. KATZ - Trans. Faraday Soc. (1953), 29, 296.
- (17) SAKURADA - Koll. Z., (1929), 48 , 277.
- (18) N.A. DEBRUYNE - Nature, (1938), 142, 570.
- (19) W. GORDY - J. chem. Phys. (1939), , 93.
- (20) A.R. URQUHART et A.M. WILLIAMS - J. Text. Inst. (1924), 15 , pp 133,
433, 559 et (1925), 16, p. 155.
- (21) S.E. SHEPPARD et P.T. NEWSOME - J. phys. chem, (1930), 34 (1)1158.
- (22) HOWSMON - Text. Res. J. (1949), 19 , 152.
- (23) J.R. KATZ - Proc. Acad. Sci. Amst (1924),19 , 505.
- (24) H. MARK - Physik and chemie der Cellulose (Julius Springer Berlin)(1932).
- (25) Ch. LEGRAND - Bull. Soc. Chim. Belges (1948), 27 , 113; J. Phys. et
Radium (1948), 9 , 193; C.R. Acad. Sci.(1948), 226 , 1983.
- (26) G. CHAMPETIER - Ann. chimie (1933), 20 , 5.

- (27) P.H. HERMANS et A. WEIDINGER - J. Colloid Sci. (1946), 1, 185.
- (28) G. CHAMPETIER et Ch. LEGRAND - J.P.S. (1953), 10, 223.
- (29) L. SEGAL, M.L. NELSON et C.M. CONRAD - J. Phys. Chem.(1951), 55, 325.
- (30) MERCER - E.P. : 13296 (1850).
- (31) K.R. ANDRESS - Z. physik. Chem. (1929), B4, 190.
- (32) G. CHAMPETIER - C.R. (1932), 195, 280.
- (33) G. CHAMPETIER - Bull. Soc. chim. France (1951), 18, 152.
- (34) I. SAKURADA and K. HUTINO - Kolloid - Z (1936), 77, 347.
- (35) J.R. KATZ, - Die röntgen spektrographie als Unter-suchungs methode, Urban and Schwarzenberg, Berlin, 1934 p 92.
- (36) E.I. VALKO - in E. Ott, ed; Cellulose and Cellulose derivatives (High Polymers, Vol. V), Interscience, New-York London, 1943, pp.324-340.
- (37) Th. PETITPAS et J. MERING - C.R. (1956), 243, 47.
- (38) M. OBERLIN - Th. Sc. Phys. Paris, 1960, n° 4312.
- (39) A.J. STAMM - I/EC (1935), 27, 401.
- (40) S.S. KISTLER - J. phys. Chem. (1932), 36, 52.
- (41) M.V. MERCHANT - Tappi (1957), 40, 771-81.
- (42) J.B. CAMPBELL et J.K. RUSSELL - Quart. Rev. Forest Prod. Lab. Canada (1935) 21, 24.
- (43) A.J. STAMM et L.A. HANSEN - I/EC (1953), 27, 1480.
- (44) P.H. HERMANS - "Physics and chemistry of cellulose fibres"
- (45) R.T. MEASE - I/EC, Anal. Ed. (1933), 5, 317.
- (46) J. WIERTELAK et I. GARBACZOWNA - I/EC, Anal. Ed. (1935), 7, 110-11.
- (47) H. STAUDINGER et W. DOHLE - J. fürprakt. Chem.(1942), 161, 219.
- (48) J.A. VAN DEN AKKER - Tappi (1952), 35, 13.
- (49) G. BROUGHTON et J.P. WANG - (1955), 38, 412.
- (50) R.H. MARCHESSAULT, W.C. LODGE et S.G. MASON - Svensk Papperstidn (1956), 59, 859.
- (51) C.M. HUNT, R.L. BLAINE et J.W. ROWEN - J. Res. NBS (1949), 43, 547,
- (52) F.H. FORZIATI, R.M. BROWNELL et C.M. HUNT - J. Res. NBS (1953) 50, 139-45.
- (53) H. KRASSIG et E. SCHROTT - Makromol. Chem. (1954), 13, 179.
- (54) O. EBERSTADT - dissertation "Über acetyl cellulose", Heidelberg(1909).
- (55) L.B. GENUNG et R.C. MALLATT - I/EC, Anal. Ed. (1941), 13, 369.
- (56) COSTA - Gazz. chim. ital. (1922), 52 (II), 362.
- (57) NIETHAMMER - Cellulosechem. (1929), 10, 205.

- (58) F.C. WOOD - J. Soc. Chem. Ind. (1931), 50, 257-8.
- (59) R.N. EVANS, J.E. DAVENPORT et A.J. REVUKAS - I/EC, Anal. Ed. (1940), 12, 301.
- (60) TSCHELINZEFF - Ber (1904), 37, 4534.
- (61) P.H. HERMANS et A.J. DE LEEUW - Kolloid - Z., (1938), 82, 63.
- (62) E. HEUSER - Text. Res. J. (1950), 20, 828.
- (63) G. GOLDFINGER, H. MARK and S. SIGGIA - I/EC (1945), 37, 592.
- (64) R.K. BROWN and C.B. PURVES - Pulp and Paper Mag. Can. (1947), 48, (6), 100.
- (65) C.J. MALM, L.B. GENUNG, R.F. WILLIAMS and M.A. PILE - I/EC, Anal. Ed. (1944), 16, 501.
- (66) G.W. MILES - E.P., 19.330 (1905).
- (67) RAYONIER - Inc., B.P. 718, 188.
- (68) C.J. MALM, K.T. BARKEY, D.C. MAY et E.B. LEFFERTS - I/EC (1952), 44, 2904.
- (69) C.J. MALM, L.J. TANGHE, H.M. HERZOG et M.H. STEWART - I/EC (1952), 34, 2904.
- (70) A. GRUN et WITTKA - Z. Angew. Chem. (1921), 24, 645.
- (71) H. GAULT et EHRMANN, - C.R. (1923), 177, 124, Caoutchouc et gutta-percha (1927), 24, 13, 706-7.
- (72) G. CHAMPETIER et F. APPELL - Bull. Soc. Chim. (1944), 11, 136.
- (73) F. SCHULZE - U.S. Patent. 2, 069, 774 (Feb. 9, 1937).
- (74) G.J. MALM et C.E. WARING - U.S. Patent 2, 093, 462, 2, 093, 464 (Sept. 21, 1937).
- (75) G.J. MALM and C.R. FORDYCE - I/EC (1940), 32, 405-8.
- (76) N.I. NIKITINE et I.M. ORLOVA - J. Prikl. Khim. (1935), 8, 1410.
- (77) C.J. MALM, L.B. GENUNG et W. KUCHNIG - Anal. Chem. (1953), 25, 245-9.
- (78) A.J. STAMM et L.A. HANSEN - J. Phys. Chem. (1938), 42, 209.
- (79) A.J. STAMM - Part 4 in "Wood chemistry", edited by L.E. Wise. Reinhold Publishing Corporation, New-York (1944).
- (80) J. CHEDIN et A. TRIBOT - Bull. Ass. tech. industr. papetière (1951), 5, 435.
- (81) G.A. RICHTER, L.E. HERDLE et W.E. WAHTERA - I/EC (1957), 49, 907-12.
- (82) A.G. ASSAF, R.H. HAAS et C.B. PURVES - J.A.C.S. (1944), 66, 66.
- (83) H. MARK - Cellulose and Cellulose derivatives, E. Ott, ed., Interscience, New-York London, 1954, p. 321.

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

"POLYMERES SEMI-CONDUCTEURS ORGANIQUES"

Vu et approuvé :
Paris, le 20 Mai 1964
Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Vu
et Permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie
de Paris,

